ÜBER DIE LUMINESZENZ DER MIT DREIWERTIGEN SELTENEN ERDEN AKTIVIERTEN WIRTSGITTER $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ UND $Ca_3La_2W_2O_{12}$ SOWIE ÜBER $Ca_3La_2M_2^{5+}O_{12}:Mn^{4+}$ (M^{6+} = W, Te)

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-DIETER AUTENRIETH
aus Stuttgart

1985

UNIV.
LEIDEN

ÜBER DIE LUMINESZENZ DER MIT DREIWERTIGEN SELTENEN ERDEN AKTIVIERTEN WIRTSGITTER $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ UND $Ca_3La_2W_2O_{12}$ SOWIE ÜBER $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}:Mn^{4+}$ (M^{6+}=W, Te)

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-DIETER AUTENRIETH
aus Stuttgart

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 29.August 1985

Dekan:	Prof. Dr. K.-A.Kovar
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. S.Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E.Lindner

Meinen Eltern

und

Angelika

Meiner verehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack,

danke ich herzlich
für die Überlassung des Themas, die Anleitung und das beständige Interesse am Werden der vorliegenden Arbeit verbunden mit wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Dank

Frau R. Hüpper und Frau B. Mössner danke ich herzlich für ihre Hilfe.
Herrn Professor Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag gilt mein Dank für die Messung der FIR- und Raman-Spektren.
Den Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises möchte ich für die Zusammenarbeit und des angenehmen Arbeitsklimas danken.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung..... 1

2. System $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni,Mn).... 3
2.1. Allgemeines..... 3
2.2. Darstellung, Analyse und Struktur der Verbindungen des Typs $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+}=Mg,Zn,Co,Ni,Mn).... 3
2.3. Strukturbestimmung..... 6
2.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....13
2.5. Diffuse Reflexionsspektren.....16
2.5.1. d-d-Übergänge.....16
2.5.2. Diffuse Reflexionsspektren der Reihe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni).....19
2.5.3. Ergebnisse und Diskussion.....21

3. Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ (Ln = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Yb) sowie $Ba_2La_{2-x}Ln_xMgTe_2O_{12}$ (Ln = Pr,Eu,Tb).....25
3.1. Darstellung.....25
3.2. Optische Untersuchungen.....28
3.2.1. Allgemeines.....28
3.3. Photolumineszenz.....28
3.3.1. Leuchtmechanismus.....28
3.3.2. Anregungsspektren der Reihe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Tm; B^{2+} = Mg,Zn).....31
3.3.3. Emissionsspektren des sichtbaren Spektralgebiets der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm, Eu,Tb-Tm).....36
3.3.4. Diskussion.....40
3.3.5. Lumineszenz im nahen IR.....42
3.3.6. Diffuse Reflexionsspektren.....44
3.3.6.1. Allgemeines.....44
3.3.6.2. $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn).....45
3.3.6.3. Diffuse Reflexionsspektren der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Yb)...47

3.4. Kathodolumineszenz.....50
3.4.1. Allgemeines.....50
3.4.2. Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ (Ln = Pr,Sm,Eu,Tb-Tm...53
3.4.3. Reihe $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Eu,Tb).....60
3.4.4. Diskussion.....61

4. System $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}$ (M^{6+} = W,Te).....62
4.1. Darstellung und Struktur.....62
4.2. Reihen $Ca_3La_2W_2O_{12}:Mn^{4+}$ und $Ca_3La_2Te_2O_{12}:Mn^{4+}$....63
4.2.1. Einleitung.....63
4.2.2. Optimierungsversuche in der Reihe $CaW:Mn^{4+}$.....63
4.2.3. Optimierungsversuche in der Reihe $CaTe:Mn^{4+}$.....68
4.2.4. Optische Untersuchungen.....72
4.2.4.1. Allgemeines.....72
4.2.4.2. Ergebnisse und Diskussion.....74
4.3. Reihe $Ca_3La_{2-(x+y)}Ln_xLn'_yW_2O_{12}$.....78
4.3.1. Einleitung.....78
4.3.2. Darstellung.....78
4.3.3. Ergebnisse und Diskussion..... ..78

5. Experimentelle Angaben.....85
5.1. Ausgangsprodukte.....85
5.2. Tellurbestimmung.....86
5.3. Dichtebestimmung.....86
5.4. Röntgenographische Messungen.....88
5.5. Intensitätsberechnungen.....88
5.6. IR-spektroskopische Messungen.....89
5.7. FIR-spektroskopische Messungen.....89
5.8. Ramanspektroskopische Messungen.....89
5.9. Optische Messungen.. 89
5.9.1. Photolumineszenz-Messapparatur.....89
5.9.2. Kathodolumineszenz-Messapparatur.....90
5.9.3. Diffuse Reflexionsspektren.....91
L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 92

1. Einleitung

Verbindungen vom Typ $A_2^{2+}La_2B^{2+}M_2^{6+}O_{12}$ gehören zu den Perowskiten mit unvollständig besetztem Kationenteilgitter. Gegenüber der idealen Stöchiometrie ABO_3 mit einem Kationen/Anionen-Verhältnis von 2:3 liegt der Wert hier bei 7:12. Am Beispiel der Wolframverbindungen $A_2^{2+}La_2B^{2+}W_2^{6+}O_{12}$ konnte gezeigt werden, daß in Abhängigkeit von der A- und B-Ionengröße verschiedene Strukturtypen auftreten. Bei starken Unterschieden im A- und B-Radius tritt der rhomboedrische 12-Schichtentyp (12R; Raumgruppe $R\bar{3}m$, Sequenz hhcc) auf. Die A- und La-Ionen bilden gemeinsam mit dem Sauerstoff eine dichteste Packung der Sequenz hhcc. Das Oktaedernetz besteht aus Gruppen von 3 flächenverknüpften Oktaedern, die durch Einzeloktaeder über Ecken verbunden sind. Die Zentren werden in geordneter Weise von B^{2+} und W^{6+} besetzt. Zum 12R-Typ gehören die Verbindungen $Ba_2La_2B^{2+}W_2^{6+}O_{12}$ (B^{2+}= Ni, Mg,Zn,Co [1,2]) und $Sr_2La_2B^{2+}W_2^{6+}O_{12}$ (B^{2+}= Mg [3]). Nähern sich die A- und B-Ionen in ihrer Größe bzw. handelt es sich um identische Ionen, wird der $Sr_5Re_2O_{12}$ Typ gebildet. Die Struktur stellt eine rhomboedrische Ordnungsvariante eines 8-Schichtentyps der Sequenz $(hccc)_2$ (R.G. P 6_3mc) dar [4]. Das Oktaedernetz besteht aus Doppel-Gruppen von flächenverknüpften Oktaedern, die durch zwei Einzeloktaeder über Ecken verbunden sind. Im $Sr_5Re_2O_{12}$-Typ kristallisieren $Sr_3La_2W_2O_{12}$, $Ca_3La_2W_2O_{12}$ sowie ihre Mischkristalle [5,6].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es erstmals Te^{6+}-haltige Perowskite mit 12R-Struktur ($Ba_2La_2BTe_2O_{12}$; B = Mg, Zn,Co,Ni,Mn) sowie vom geordneten 8-Schichtentyp (Ca_3La_2-Te_2O_{12} [7]) zu erhalten. Der erste Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung der 12R-Perowskite $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B = Mg,Zn,Co,Ni,Mn).

In einem zweiten Abschnitt wird am Beispiel der Selten Erd-aktivierten Wirtsgitter $Ba_2La_{2-x}Ln_xBTe_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn; Ln^{3+}=Pr,Nd,Sm,Eu,Tb - Yb) die Photo- und Kathodolumineszenz untersucht. Der dritte Teil behandelt die Mn - aktivierten Wirtsgitter $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}$:Mn (M^{6+} = W,Te). Der vierte Abschnitt beschäftigt sich mit der Sensibilisierung der Emission von dreiwertigen Seltenen Erden (Ln) durch Einbau eines zweiten Seltenen Erd (Ln') am Beispiel der Reihe $Ca_3La_2W_2O_{12}$:Ln,Ln'.

Ein Teil der erzielten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht und ist in der vorliegenden Arbeit nicht mehr enthalten:

a) H.-D. AUTENRIETH, S. KEMMLER-SACK, und W. WISCHERT
Lumineszenz und sensibilisierte Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $Ca_3La_2W_2O_{12}$
phys. stat. sol. (a) 83, 631 (1984)

b) H.-D. AUTENRIETH und S. KEMMLER-SACK
Lumineszenz von $Ca_3La_2W_2O_{12}$:Mn und $Ca_3La_2Te_2O_{12}$:Mn
Mater. Chem. Phys. 12,437 (1985)

c) H.-D. AUTENRIETH und S. KEMMLER-SACK
Sensibilisierte IR-Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $Ca_3La_2W_2O_{12}$
J. Solid State Chem., in Druck

d) H.-D. AUTENRIETH, B. KOTTMANN und S. KEMMLER-SACK
Photolumineszenz und sensibilisierte IR-Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $Ca_3La_2Te_2O_{12}$
Naturwissenschaften, in Druck

2. System $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni,Mn)

2.1. Allgemeines

In der Gruppe der hexagonalen Sauerstoffperowskite mit Kationenfehlstellen findet der 12R-Typ $A_4(BM)_3O_{12}$ weite Verbreitung [8]. Dabei bilden sich Perowskite auch dann, wenn in den BaO_3- bzw. SrO_3-Schichten ein Teil des zweiwertigen Barium bzw. Strontium durch das dreiwertige Lanthan ersetzt ist [1-3].

In allen bisher aufgefundenen Verbindungen steht M für ein edelgaskonfiguriertes Ion der Reihe Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+} bzw. Re^{7+}; dagegen waren Vertreter mit dem d^{10}-konfigurierten sechswertigen Tellur unbekannt. Untersuchungen über Perowskite des sechswertigen Tellurs zeigen, daß diese mit Ausnahme von $Ba_3Te_2O_9$ [9] kubische Strukturen bevorzugen [10-12]. Nach der Darstellung des im $Sr_5Re_2O_{12}$-Typ kristallisierenden $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ [7] konnte mit $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni,Mn) erstmalig ein Te^{6+}-haltiger Verbindungstyp erhalten werden, der im 12R-Typ kristallisiert.

2.2. Darstellung, Analyse und Struktur der Verbindungen des Typs $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni,Mn)

Zur Darstellung der 12R-Stapelvarianten $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni,Mn wurden $BaCO_3$, La_2O_3, TeO_2 und MgO bzw. ZnO, Co, $NiCO_3$ oder Mn im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen, in einer Achatreibschale sorgfältig verrieben, in Korundtiegeln bei Temperaturen zwischen 700°C und 1030°C an der Luft geglüht und zwischen den einzelnen Heizperioden erneut gründlich verrieben. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Reaktionszeiten (m = Minuten; h = Stunden) und Glühtemperaturen der Präparate $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$

B^{2+}	700°C	1000°C	1030°C
Mg	2x5m[1)]	4x1h[1)]	
Zn	3x5m[1)]	2x1h[1)]	
Co			3x1h[1)],2h
Ni	4x5m[1)]	2x1h[1)]	
Mn			2x1h, 2h
			2x1h[1,2)]

1) Die entsprechenden Präparate wurden nach jeder Glühperiode jeweils 15 Minuten intensiv verrieben.2) 2.5 % Zusatz von TeO_2 nach einer Glühdauer von 2x1h und 2h bei 1030°C.

Präparate mit B^{2+} = Mg,Zn und Ni gelangten zuerst bei 700°C zur Reaktion, wobei sich offensichtlich ein so reaktives Gemisch bildete, daß die Produkte bereits nach kurzer Glühdauer bei 1000°C homogen anfielen. Ansätze der Zusammensetzung $Ba_2La_2CoTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$ wurden dagegen bei 1030°C zur Reaktion gebracht. Während sich mit B^{2+} = Co bereits nach 5-stündiger Glühzeit ein einheitlicher Perowskit bildete, ließ sich das Präparat der Zusammensetzung $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$ auch nach Zusatz von 2.5 % TeO_2 nicht homogen erhalten. Die Zählrohraufnahme zeigte neben den Reflexen des im 12R-Typ kristallisierenden $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$ sehr schwache zusätzliche Interferenzen bei 2θ = 26.3° und 27.5° welche auch durch erneutes Glühen nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten. Versuche zur Darstellung der Verbindungen mit B^{2+} = Cu und Ca schlugen fehl.

Für die Verbindungen $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni wurde der Tellurgehalt und die Dichte bestimmt. Diese Ergebnisse, sowie die Farben der Verbindungen und deren Gitterkonstanten finden sich in Tab.2. Aufgrund der sehr geringen Verunreinigung, die das Zählrohrdiagramm des Präparates der Zusammensetzung $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$ aufwies, wurden auch die entsprechenden Werte für B^{2+} = Mn in Tabelle 2 mit aufgenommen. Die Gitterkonstanten der Verbindungen $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni fügen sich nicht in die nach der Ionengröße [13] zu erwartenden Reihe: Ni < Mg < Co < Zn." $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$" hat dagegen deutlich größere Gitterkonstanten; die Werte stimmen damit mit der Tatsache überein, daß das zweiwertige Mangan mit einem Ionenradius von r = 0.82 Å [13] den mit Abstand größten Ionenradius im Vergleich mit B^{2+} = Ni, Mg, Co und Zn aufweist. Gegenüber den isotypen W - Verbindungen $Ba_2La_2B^{2+}W_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn,Co, Ni [1] fallen die Gitterkonstanten der Te-Reihe deutlich niedriger aus. Als wichtige Tatsache sei noch hinzugefügt, daß $Ba_2La_2MnTe_2O_{12}$ eine praktisch weiße Farbe aufweisen sollte und nicht, wie Tab.2 zeigt, grau sein dürfte, was eine Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften unmöglich machte.

Tab. 2: Farben, Gitterkonstanten (Å; trigonale Aufstellung), Dichten und Analysedaten

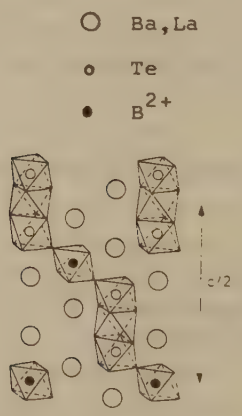
B^{2+}	Farbe	a	c	Dichte ($g \cdot cm^{-3}$)		Te [%]	
				gef.	ber.	gef.	ber.
Mg	weiß	5,673(5)	27,67(5)	6,29(5)	6,614	24,8	24,92
Zn	weiß	5,697(5)	27,62(5)	6,55(5)	6,833	23,8	23,96
Co	blau	5,698(5)	27,59(5)	6,62(5)	6,797	24,0	24,10
Ni	gelb	5,675(5)	27,60(5)	6,51(5)	6,830	24,0	24,11
Mn*)	grau	5,733(5)	27,71(5)	6,20(5)	6,661	24,1	24,19

*) leicht verunreinigt

2.3. Strukturbestimmung

$Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ kristallisiert - ebenso wie die isotypen Verbindungen mit B^{2+} = Mg,Co,Ni,Mn - in einer 12R-Struktur mit 3 Formeleinheiten pro trigonal aufgestellter Zelle. Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung -h+k+l=3n. Die einzig mögliche Anordnung ist (3)(1) entsprechend $(hhcc)_3$; Raumgruppe $R\bar{3}m$ [14]. Ein Strukturausschnitt zeigt Abb.1. Die in der Rechnung verwendeten Atomlagen sind in Tabelle 3 angegeben. Zum Vergleich sind die Werte für die entsprechende W-Verbindung mitaufgeführt.

Abb.1 : Strukturausschnitt für rhomboedrische 12R-Stapelvarianten; Schnitt durch die (110)-Ebene



$Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$
(B^{2+} = Mg,Zn,Co,
Ni,Mn)

Tab.3 : Atomlagen für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$; R.G. $R\bar{3}m$; die verfeinerten Parameter für $Ba_2La_2ZnW_2O_{12}$ [2] sind in Klammern angefügt

		ideale Lagen		verfeinert
		x	z	z
6	Ba, La in 6c	0	7/24	(0.2927)
6	Ba, La in 6c	0	3/24	0.136 (0.133)
6	Te in 6c	0	5/12	5/12 (0.4254)
3	Zn in 3a	0	0	
18	O in 18h	1/6	15/24	
18	O in 18h	1/6	11/24	

Da zwischen Barium und Lanthan aufgrund ihres ähnlichen Streuvermögens nicht unterschieden werden kann, fand eine Statistik Verwendung. Die Fehlstellen wurden analog $Ba_2La_2ZnW_2O_{12}$ [2] zwischen zwei hexagonal gepackte AO_3-Schichten untergebracht und die beiden benachbarten Oktaederzentren mit den hochgeladenen Te^{6+}-Ionen besetzt. Die Zn-Ionen verteilen sich über die restlichen Oktaederlücken. Für die Rechnung fanden alle beobachteten Interferenzen bis $2\theta = 91^{\circ}$ sowie die berechneten mit einer Reflexintensität ≥ 1 Verwendung.

Mit den idealen Lagen der Tab.3 und einem Temperaturfaktor $B = 0$ für alle Atome beträgt $R' = \Sigma|I_c - I_o|/\Sigma I_c = 28.2$ %. Die Verfeinerung der Ba,La- und Te- Lagen erbrachte eine Verringerung von R' auf 12 %.

Auf eine Einführung von Temperaturfaktoren wurde verzichtet. Wegen des geringen Streuvermögens der Sauerstoffatome blieben diese bei der Verfeinerung unberücksichtigt. Die Ba- und La-Atome der Lage 6c wurden ebenfalls nicht verfeinert.

Eine vollständige Indizierung sowie die mit den verfeinerten Parametern (s. Tab.3) berechneten und beobachteten Intensitäten finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Röntgeninterferenzen (trigonale Zelle, a = 5.697 Å c = 27.62 Å; Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ - Strahlung) sowie berechnete (I_C) und beobachtete Intensitäten (I_O) für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl*)	I_O	I_C
18,27	252	252	101	8	21
19,13	276	275	012	29	10
19,30	281	280	006		10
22,15	369	368	104	67	95
29,00	627	625	107	914	1000
		630	009		4
31,41	733	731	110	824	910
		741	018		1
37,10	1012	1006	202	82	25
		1011	116/11$\bar{6}$		11
37,29	1022	1021	1.0.10		47
38,76	1101	1099	024	78	45
39,10	1120	1120	0.0.12		29
40,04	1172	1169	205	113	48
40,31	1187	1185	0.1.11		84
43,25	1358	1356	027	541	559
		1381	119/11$\bar{9}$		8

Fortsetzung Tabelle 4:

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl*)	I_o	I_c
45,19	1476	1473	208	5	4
		1714	121/211		3
49,27	1737	1737	212/122		3
		1749	0015		3
49,50	1753	1752	0.2.10	259	45
49,76	1770	1768 α_1			
49,85	1776	1776 α_2	0.1.14		154
50,67	1831	1831	214/12$\bar{4}$		22
50,96	1851	1851	1.1.12/1.1.$\bar{12}$	21	5
		1901	125/21$\bar{5}$		2
51,94	1918	1916 α_1		51	
52,00	1922	1925 α_2	2.0.11		54
54,38	2088	2087 α_1			
54,51	2097	2098 α_2	217/12$\bar{7}$	410	346
55,88	2195	2194 α_1			
55,99	2203	2205 α_2	300	200	180
56,37	2231	2234	1.0.16		2
57,19	2291	2289	0.2.13	5	2
		2481	1.1.15/1.1.$\bar{15}$		8
59,79	2484	2484	2.1.10/1.2.$\bar{10}$		24
		2486	306/036		3
59,91	2493	2491	0.1.17	221	36
60,00	2500	2499	2.0.14		116
60,19	2514	2519	0.0.18		17
61,94	2648	2647 α_1			
62,08	2659	2660 α_2	1.2.11/2.1.$\bar{11}$	53	48
64,23	2826	2825	309/039	8	2
65,48	2925	2925 α_1			
65,66	2939	2939 α_2	220	188	178
67,05	3050	3051	1.0.19	12	5

Fortsetzung Tabelle 4:

2 θ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	hkl	I_o	I_c
		3205	226/22$\bar{6}$		2
69,28	3231	3222	2.0.17		48
		3230	1.2.14/2.1.$\bar{14}$		114
69,48	3247	3250 α_1			
69,71	3266	3266 α_2	1.1.18/1.1.18	287	58
		3309	134/31$\bar{4}$		9
70,28	3313	3313	3.0.12/0.3.12		5
71,70	3430	3429 α_1			
71,90	3447	3446 α_2	0.0.21	7	8
		3550 α_1	137/31$\bar{7}$		145
73,12	3548	3555 α_1	229/22$\bar{9}$		2
		3567 α_2	137/31$\bar{7}$	157	
73,32	3565	3572 α_2	229/22$\bar{9}$		
74,89	3697	3699	2.1.16/1.2.16	8	2
75,87	3779	3782	0.2.19	7	13
		3931	042		2
		3943	3.0.15/0.3.15		4
77,92	3954	3946	1.3.10/3.1.$\bar{10}$		12
		3953 α_1			
78,15	3973	3973 α_2	1.2.17/2.1.$\bar{17}$	87	34
78,54	4007	4007	1.0.22		6
		4024	404		5
78,76	4025	4044	2.2.12/2.2.$\bar{12}$		16
		4094	045		5
79,74	4109	4109 α_1			
79,97	4129	4130 α_2	1.3.$\bar{11}$/3.1.11	70	24
80,32	4159	4160 α_1			
80,58	4182	4181 α_2	1.1.21/1.1.$\bar{21}$		35
81,72	4280	4281 α_1			
81,98	4302	4302 α_2	407	77	79

Fortsetzung Tabelle 4:

2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber.	hkl	I_O	I_C
84,00	4478	4478	0.0.24	21	24
84,34	4507	4513	2.1.19/1.2.$\overline{19}$		6
		4662	232/32$\overline{2}$		1
86,28	4676	4674	2.2.15/2.2.$\overline{15}$		3
		4677	4.0.10		8
86,45	4690	4692	3.1.14/1.3.$\overline{14}$	135	66
86,69	4711	4713	0.3.18/3.0.18		34
86,96	4735	4738	0.2.22		2
		4755	324/23$\overline{4}$		5
88,16	4839	4841 α_1	0.4.11	11	12
88,45	4865	4865 α_2			
90,11	5010	5010 α_1	327/23$\overline{7}$	98	90
90,39	5034	5034 α_2			

*) Alle Reflexe erfüllen die Rhomboederbedingung $-h+k+l = 3n$.

Wie die Rechnung zeigt, enthält die Struktur von $Ba_2La_2Zn-Te_2O_{12}$ (Abb.1) Einheiten von je drei flächenverknüpften Oktaedern deren zentrale Oktaederlücke unbesetzt ist, während sich in den beiden äußeren Oktaedermitten die Te-Atome befinden. Diese $Te_2\square O_{12}$- Einheiten sind untereinander durch eckenverknüpfte ZnO_6- Oktaeder verbunden. Die Te- Atome werden nicht in Richtung auf die zentrale Lücke verschoben, sondern behalten ihre idealen Lagen mit einem Te- Te-Abstand von etwa 4,60Å bei. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen an anderen Perowskiten welche $M_2\square O_{12}$- Gruppen mit d^o- konfigurierten M- Ionen enthalten, wonach die M- Ionen unter Abstandsverkürzung die Oktaederzentren verlassen und somit eine Gitterkontraktion bewirken [2,8].

Dagegen wirken die Fehlstellen auf die ihnen benachbarten, hexagonal gepackten$(BaLa)O_3$- Schichten, indem die Ba- bzw. La- Atome in Richtung auf die Lücke ausgelenkt werden. Ein Vergleich mit den Werten für $Ba_2La_2ZnW_2O_{12}$ (0.22 Å [2]) zeigt, daß dieser Effekt bei $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$, wo die (Ba,La)- Atome um 0.32Å auf die Lücke hin ausgelenkt werden, größer ist. Da die (Ba,La)- Atome in den von den Fehlstellen entfernten, kubisch gepackten AO_3- Schichten nur wenig von ihren idealen Lagen abweichen sollten [2] blieben diese bei der Rechnung unberücksichtigt.

2.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Struktur der 12R-Stapelvarianten vom Typ $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ läßt sich analog $Ba_2La_2B^{2+}W_2O_{12}$ als Verband von isolierten $Te_2\square O_{12}$-Einheiten auffassen, die in das Gitter der B-, Ba- und La-Ionen eingebettet sind. Wegen der im Vergleich zu den B-O, Ba-O und La-O stärkeren Te-O-Bindungen können die Schwingungen der $Te_2\square O_{12}$-Gruppen in erster Näherung als unabhängig von denjenigen des übrigen Kationengerüsts betrachtet werden.

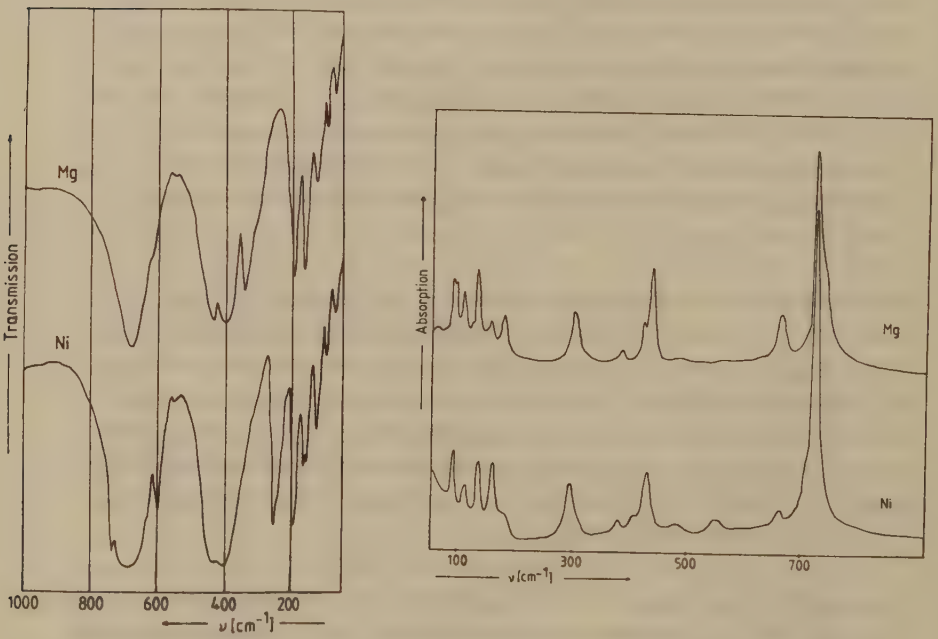
Die spektroskopische Elementarzelle des $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$-Typs (R.G. $R\bar{3}m$-D^5_{3d}) enthält eine Formeleinheit und damit eine $Te_2\square O_{12}$-Gruppe, deren Faktorgruppe mit der Punktgruppe D_{3d} eines isolierten $Te_2\square O_{12}$-Blocks übereinstimmt, so daß die Schwingungen im Kristallverband durch die Analyse einer $Te_2\square O_{12}$-Einheit erfaßt werden können. Für eine entsprechende $Re_2\square O_{12}$-Gruppe (D_{3d}) ist die vollständige Schwingungsanalyse unter [15] angegeben.

Die Raman- und IR-aktiven Frequenzen der 12R-Stapelvarianten $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ finden sich in Tabelle 5. Für die Zuordnunng wurden die gleichen Kriterien wie unter [15] verwendet und die Frequenzbezeichnung von dort übernommen. Abb. 2 zeigt stellvertretend die FIR/IR-Spektren der Verbindungen $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2NiTe_2O_{12}$.

Die Schwingungen des $Te_2\square O_{12}$-Blocks liegen innerhalb der Verbindungsgruppe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ jeweils in ähnlichen Bereichen. Sie lassen sich entsprechend der Faktor- bzw. Punktgruppe D_{3d} zuordnen (Tab. 5)

Ein Vergleich mit den Werten für $Ba_2La_2B^{2+}W_2O_{12}$ [2] zeigt, daß die Valenzschwingungen im Te-System mit ~730 cm^{-1}($\nu(MO_a/A_{1g})$)und ~660 cm^{-1}($\nu(MO_i/A_{1g})$) (Tab. 5) bei deutlich niedrigeren Energien liegen als im W-System ($\nu(MO_a/A_{1g})$):~850 cm^{-1}; $\nu(MO_i/A_{1g})$:~720 cm^{-1} [2], was seinen Grund in der im Vergleich zur TeO- höheren Bindungsstärke der WO-Bindungen hat.

Abb. 2: FIR/IR-Spektren (links) und Raman-Spektren (rechts) von $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Ni)



Im Gegensatz dazu treten die Deformationsschwingungen im System $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ ((ν_α/E_u):~430 cm^{-1}; $\nu(OO_e/E_u)$:~410 cm^{-1}) bei höheren Frequenzen auf als bei $Ba_2La_2B^{2+}W_2O_{12}$ ((ν_α/E_u): ~425 cm^{-1}; $\nu(OO_e/E_u)$:~380 cm^{-1} [2]. Dadurch, daß die Deformationsschwingungen der TeO_6-Oktaeder nach höheren Energiewerten verschoben sind, läßt sich in $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ die Mg-Gitterschwingung beobachten (Abb. 2). In $Ba_2La_2MgW_2O_{12}$ fallen diese Schwingungen zusammen und lassen sich nicht getrennt erkennen [2]. Aufgrund der im Vergleich zu Mg beträchtlich höheren Atommasse des Nickels ist die Ni-Gitterschwingung mit ~250 cm^{-1} gegenüber der Mg-Gitterschwingung um rund 100 cm^{-1} ins Energiearme verschoben (Tab.5/Abb.2).

Tabelle 5: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) und Zuordnung für $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$

B^{2+}= Mg		Zn		Co		Ni		Zuordnung
R[b]	IR	R[b]	IR	R[b]	IR	R[b]	IR	
			730 m		735 st		735 m	$\nu(MO_a/A_{2u})$
741 sh]								
726 vs]		723 vst		721 vst		727 vst		$\nu(MO_a/A_{1g})$
	680 vst		680 vst		685 vst		680 vst	$\nu(MO_a/E_u)/\nu(MO_i/A_{2u})$
664 w		659 vw		658 vw		664 vw		$\nu(MO_i^a/A_{1g})$
	624 st		605 st		600 m		600 st	$\nu(MO_i/E_{1g})$
	546 vw		540 vw		550 vw		546 vw	$\nu(\beta-\alpha/{}^uA_{2u})$
555 vw[a]		532 vw		530 vw[a]		551 vw		$\nu(MO_i/E_u)$
439 m		436 m		434m		434 m		$\nu(\beta-\alpha/A_g)$
	435 vst		430 vst		428 vst		435 vst	$\nu(\alpha/E_{1g})$
425 w		415 vw		414 vw		411 vw		$\nu(\alpha/E^u)$
	400 vst		400 vst		400 vst		416 vst	$\nu(OO_e^g/E_u)$
					365 sh			$\nu(OO_i^e/E_u^u)$
	348 st							Mg-Gitterschwingung
303 w		297 m		295 w		298 m		$\nu(OO_e/A_{1g},E_g)/$ $\nu(OO_i^e/E_g)$
			215 st		245 st		250 st]	B^{2+}-Gitterschwingung
							240 sh]	
	200 st		185 m		190 st		195 st	
180 w		187 vw		175 sh		186 w		
	165 st		160 m		165 m		166 m	
155 w		162 m		161 m		163 m		
			140 w		150 m		155 m	
133 m		138 m		137 m		139 m		Gitterschwingungen
	132 m		125 m		130 m		130 m	
108 w		112 w		110 w		115 w		
	100 w		100 w		100 w		100 w	
94 w		94 w		94 m		94 m		
	72 w		71 w		75 w		73 w	

a) geschätzter Wert b) In allen Raman-Spektren treten jeweils 2 schwache Banden im Gebiet von 380 cm^{-1} und 480 cm^{-1} auf , die nicht zugeordnet werden können

2.5. Diffuse Reflexionsspektren

2.5.1. d-d-Übergänge

Elektronenübergänge innerhalb des d-Niveaus der Übergangsmetallkationen unterliegen einem Spin- und Paritätsverbot. Im Ligandenfeld werden diese Auswahlregeln jedoch aufgeweicht und es ist mit dem Auftreten von d-d-Übergängen nennenswerter Intensität zu rechnen, aus deren Lage Informationen über die Umgebung des d^n-Konfigurierten Kations B im Gitter zu erhalten sind. Ein Maß für die Stärke des Ligandenfeldes (in den vorliegenden Verbindungen annähernd oktaedrische Sauerstoffumgebung von B) stellt der Ligandenfeldparameter 10Dq dar, dessen Wert in erster Näherung ebenso wie die Größe der Racah-Parameter B und C, in denen die interionische Wechselwirkungsenergie enthalten ist, aus den Energien der Elektronenübergänge bestimmt werden kann.

Für die vorliegende Arbeit sind die Termsysteme der 3d-Kationen $Co^{2+}(d^7)$ und $Ni^{2+}(d^8)$ von Interesse.

Abb. 3 zeigt das Tanabe-Sugano-Diagramm für $Co^{2+}(d^7$; Grundterm der high spin-Konfiguration: $^4T_{1g}$) im oktaedrischen Ligandenfeld [16]. Nach [17] ist letzteres in oxidischen Verbindungen stets schwach. Somit sind folgende drei spinerlaubte Übergänge in der Abfolge

$$\nu_1: \quad {}^4T_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g} \text{(Energiediff. } \sim 8Dq)$$

$$\nu_2: \quad {}^4A_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g} \text{(Energiediff. } \sim 18Dq)$$

$$\nu_3: {}^4T_{1g}(P) \longleftarrow {}^4T_{1g} \text{(Energiediff. } \sim 6Dq + 15B)$$

zu erwarten. Die angegebenen Energiewerte dieser Übergänge stellen eine Näherung für das Vorliegen eines schwachen Ligandenfelds dar. Das Verhältnis ν_2/ν_1 sollte dabei ungefähr einen Wert von 2,0 - 2,1 besitzen. Durch die Aufhebung des Spinverbotes mittels Spin-Bahn-Kopplung ist das Auftre-

ten weiterer, spinverbotener Übergänge möglich.

Abb. 3: Tanabe-Sugano-Diagramm für $Co^{2+}(d^7)$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld (C = 4,633 B) aus [16]

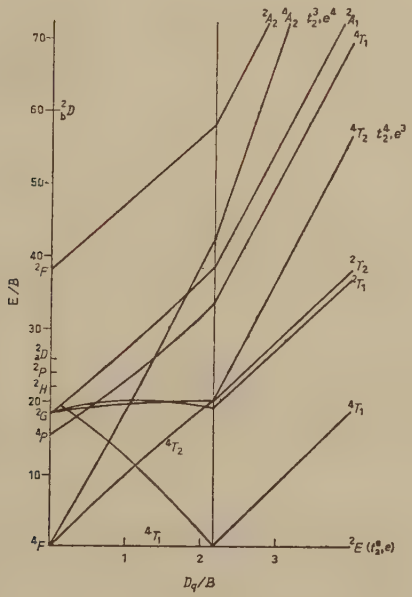
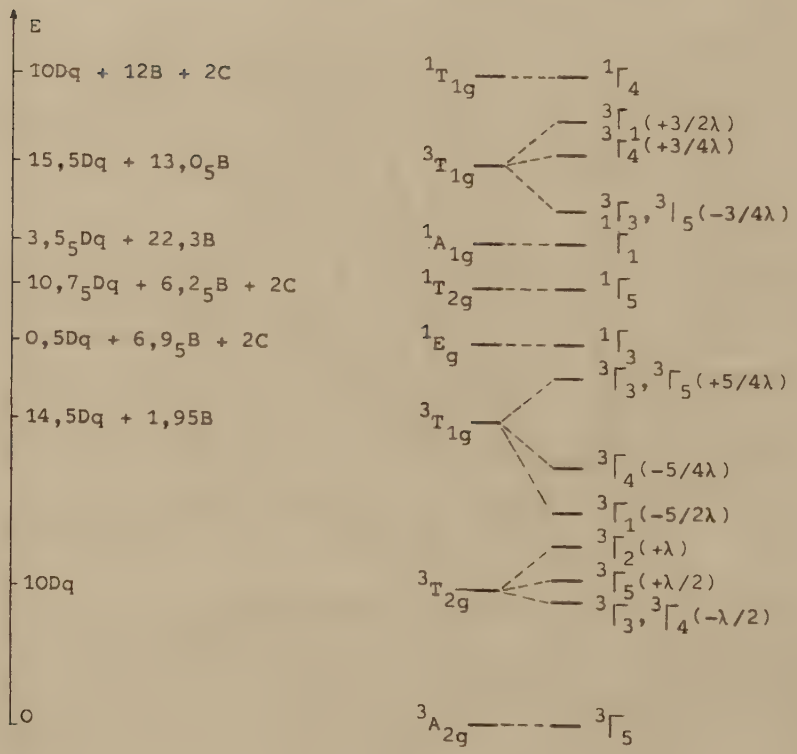


Abb. 4: Termsystem von $Ni^{2+}(d^8)$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld (Dq/B ~ 0,9) unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung (für den Term $^1A_{1g}$ wurde ein C/B-Wert von 4,2 zugrundegelegt)[18]



In Abb. 4 ist das Termsystem von $Ni^{2+}(d^8$ high-spin-Konfiguration; Grundterm $^3A_{2g}$) in einem oktaedrischen Ligandenfeld dargestellt. Die Energieniveaus stehen in erster Näherung mit den Parametern Dq,B und C in Beziehung. Unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung spalten die Terme weiter auf [18].

Folgende spin-erlaubte Übergänge sind zu erwarten:

ν_1: $^3T_{2g} \longleftarrow {}^3A_{2g}$ (Energiediff. = 10Dq)

ν_2: $^3T_{1g} \longleftarrow {}^3A_{2g}$ (Energiediff. $\sim$ 14,5Dq + 1,9$_5$B)

ν_3: $^3T_{1g}(P) \longleftarrow {}^3A_{2g}$ (Energiediff. $\sim$ 15,5Dq+13,0$_5$B)

2.5.2. Diffuse Reflexionsspektren der Reihe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn,Co,Ni)

Analog den Wirtsgittern $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn (s. 3.3.6.2.) wurden die diffusen Reflexionsspektren mit B^{2+} = Co und Ni im Bereich von 4000 cm^{-1} - 30750 cm^{-1} registriert.

Im Gegensatz zu den weißen Verbindungen $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ treten im Falle der farbigen Präparate mit B^{2+} = Co(blau) und Ni(gelb) neben dem charge-transfer O $\rightarrow$ Te (s.a. 3.3.6.1. und 3.3.6.2.) die Elektronenübergänge innerhalb des 3d-Niveaus auf (Abb. 5,6).

Abb. 5: Diffuse Reflexionsspektren der Reihe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ mit B^{2+} = Mg,Zn,Co

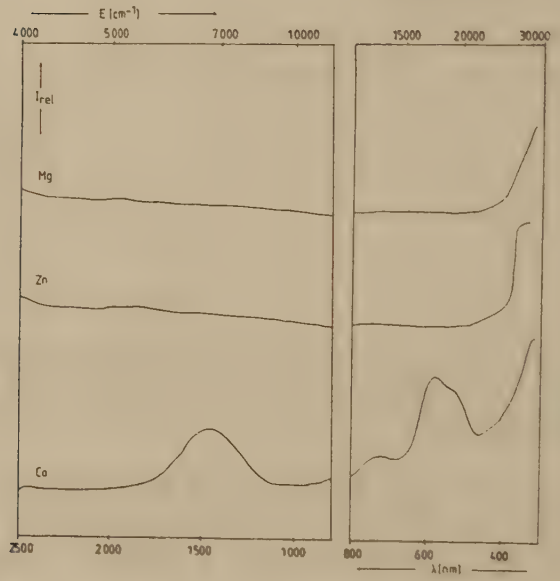
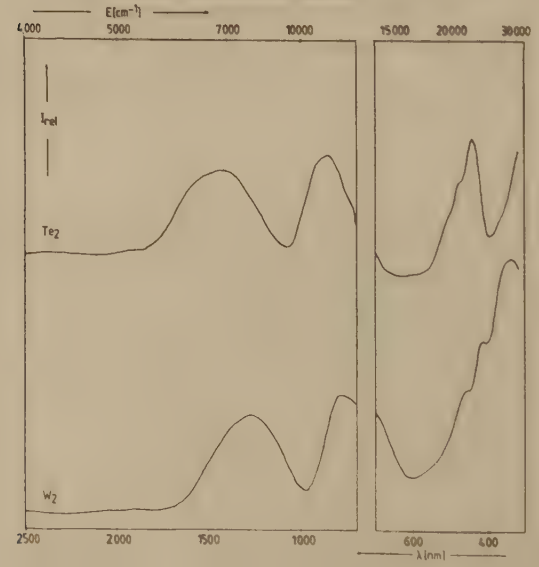


Abb. 6: Diffuse Reflexionsspektren der Reihen $Ba_2La_2NiM_2^{6+}O_{12}$ mit M^{6+} = Te,W



2.5.3. Ergebnisse und Diskussion

Allen Spektren gemeinsam ist der Anstieg zum CT $O \longrightarrow Te$, der im Falle der Mg- und Zn-Verbindung der einzige Übergang darstellt (s. 3.3.6.2.).

Die beobachteten Absorptionen der Co- und Ni- Verbindung wurden gemäß den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Termdiagrammen zugeordnet (Tab. 6).

Tab 6: Bandenlagen [cm^{-1}] und Zuordnung für Verbindungen des Typs $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$

B^{2+} = Co

6850 cm^{-1}	ν_1	$^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$
13900 cm^{-1}	ν_2	$^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$
17240 cm^{-1}	ν_3	$^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$
18870 cm^{-1}		$^2A_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g}$

B^{2+} = Ni

6540 cm^{-1} 7100 cm^{-1}	ν_1	$^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
11650 cm^{-1} 13700 cm^{-1}	ν_2	$^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
20800 cm^{-1}		$^1T_{2g}(D) \leftarrow {}^3A_{2g}$
22730 cm^{-1}	ν_3	$^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$

Die für $Ba_2La_2CoTe_2O_{12}$ getroffene Zuordnung ($\nu_2 < \nu_3$) geschah unter der Annahme eines schwachen Ligandenfeldes. Eine gute Übereinstimmung damit zeigt das Verhältnis von $\nu_2/\nu_1 = 2{,}02$, das in den unter 2.5.1. angegebenen Bereich $\nu_2/\nu_1 = 2{,}0 - 2{,}1$ liegt. Die Schulter auf der energiereichen Seite des Übergangs $^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ (P) ist typisch für das Spektrum von oktaedrisch koordinierten Co^{2+}-Komplexen [16, S.318] und wird spinverbotenen Übergängen zugeordnet, die von ^{2}G- und ^{2}H-Termen des freien Ions abgeleitet sind. Mit den im vorhergehenden Kapitel angegebenen Näherungen wurde 10Dq aus den Übergängen ν_1 und ν_2 mit $\sim 8500\ cm^{-1}$ bestimmt; damit ergibt sich $B \sim 810\ cm^{-1}$. Der Wert von Dq/B liegt bei 1,05.

Im Falle der Verbindung $Ba_2La_2NiTe_2O_{12}$ wurde der Wert von 10Dq aus dem Schwerpunkt der Bandengruppe des $^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$-Übergang mit $\sim 6900\ cm^{-1}$ berechnet. Aus ν_2 wurde B mit $\sim 840\ cm^{-1}$ bestimmt. Das Verhältnis Dq/B liegt bei 0,82.

Zum Vergleich wurden die entsprechenden W^{6+}-Verbindungen $Ba_2La_2CoW_2O_{12}$ und $Ba_2La_2NiW_2O_{12}$ dargestellt*), die ebenfalls im 12R-Typ kristallisieren [1,2]. In den diffusen Reflexionsspektren treten neben dem CT $O \longrightarrow W$, der in den üblichen Bereich fällt [24], Übergänge im Termsystem von Co^{2+} und Ni^{2+} auf, deren Bandenlage und Zuordnung in Tab. 7 aufgeführt ist.

Tab. 7: Bandenlagen [cm^{-1}] und Zuordnung für Verbindungen des Typs $Ba_2La_2B^{2+}W_2O_{12}$

B^{2+} = Co

7900 cm^{-1}	ν_1	$^4T_{2g} \longleftarrow {}^4T_{1g}$

*) B^{2+} = Co: 2h 700°C/85h 1150°C; B^{2+} = Ni: 2h 700°C/87h 1150°C

Fortsetzung Tab. 7:

B^{2+} = Ni

7870 cm^{-1}	ν_1	$^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
13000 cm^{-1}	ν_2	$^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
22220 cm^{-1}	ν_3	$^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$
24390 cm^{-1}		$^1T_{1g}(G) \leftarrow {}^3A_{2g}$

Im Vergleich zu den beiden Te^{6+}-Perowskiten $Ba_2La_2CoTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2NiTe_2O_{12}$ zeigen sämtliche d ⟶ d-Übergänge eine Verschiebung nach höheren Energien. In Abb. 6 sind die diffusen Reflexionsspektren von $Ba_2La_2NiTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2NiW_2O_{12}$ gegenübergestellt. Die berechneten 10Dq- und B-Werte finden sich in Tabelle 8. Für $Ba_2La_2CoW_2O_{12}$ war eine Bestimmung von B nicht möglich, da ν_3 bereits vom Anstieg des CT O ⟶ W überlagert wird.

Tab. 8: 10Dq-Werte [cm^{-1}] und Racah-Parameter B [cm^{-1}] für Verbindungen der Reihen $Ba_2La_2B^{2+}M_2^{6+}O_{12}$ (B^{2+} = Co,Ni; M^{6+} = W,Te)

Verbindungen	Struktur	10Dq	B
$Ba_2La_2CoTe_2O_{12}$	12R	8500	810
$Ba_2La_2CoW_2O_{12}$	12R	9900	-
$Ba_2La_2NiTe_2O_{12}$	12R	6900	840
$Ba_2La_2NiW_2O_{12}$	12R	7900	810

Wie ein Vergleich mit den 10Dq-Werten der entsprechenden W-Verbindungen $Ba_2La_2CoW_2O_{12}$ bzw. $Ba_2La_2NiW_2O_{12}$ (Tab.8) zeigt, weisen diese mit 10Dq = 9900 cm^{-1} (Co^{2+}) bzw. 7900 cm^{-1} (Ni^{2+}) deutlich höhere Energien auf. Der Grund dafür ist, daß das d^{10}-konfigurierte Tellur stark σ-polarisierend auf den die $B^{2+}O_6$- und TeO_6- bzw. WO_6-Oktaeder verbindenden Sauerstoff wirkt und damit einen niedrigeren 10Dq-Wert für $B^{2+}O_6$ induziert, als das d^0-konfigurierte W, welches aufgrund zusätzlicher π-Anteile weniger stark σ-polarisierend wirkt [17]. Die B-Parameter liegen in einem engen Bereich (810 - 840 cm^{-1}) und lassen keine Systematik erkennen. Desweiteren zeigt sich, daß die Co-Verbindungen beträchtlich größere 10Dq-Werte besitzen als die Ni-Präparate, obwohl Co^{2+} und Ni^{2+} der spektrochemischen Serie gemäß etwa dieselben Beträge aufweisen sollten. Hier bestätigt sich der beobachtete Effekt im Falle oxidischer Verbindungen dieser Kationen, wonach die Co^{2+}-Verbindungen immer höhere 10Dq-Werte aufweisen: So wird für CoO/MgO in der Literatur 10Dq = 9600 cm^{-1} und für NiO/MgO 10Dq = 8600 cm^{-1} angegeben [19].

3. Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ (Ln = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Yb) sowie $Ba_2La_{2-x}Ln_xMgTe_2O_{12}$ (Ln = Pr,Eu,Tb)

3.1. Darstellung

Unter den in Kap. 2.2. angegebenen Darstellungsbedingungen wurde der Versuch unternommen, in die Systeme $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ kleine Anteile der dreiwertigen Seltenen Erden einzubauen.

Einleitende Versuche am System $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ zeigten jedoch, daß dies unter den obengenannten Bedingungen nicht möglich war. Vielmehr ließen sich auf den Zählrohraufnahmen der Präparate der Zusammensetzung $Ba_2La_{2-x}Ln_xMgTe_2O_{12}$ mit Ln^{3+} = Eu (x=0,05 und 0,1) und Tb (x=0,025 und 0,05) neben dem Reflexmuster der 12R-Struktur, zusätzliche Linien geringer Intensität erkennen, deren stärkste dem kubischen Perowskit Ba_2MgTeO_6 zugeordnet werden konnten. Unter folgenden Reaktionsbedingungen konnten schließlich die Verbindungen $Ba_2La_{1,95}Ln_{0,05}MgTe_2O_{12}$ mit Ln^{3+} = Eu,Pr und Tb homogen erhalten werden: 5% TeO_2-Überschuß, 2h 700°C/2x1h 1000°C Glühdauer (h = Stunden). Längere Glühzeiten bei 1000°C sowie höhere Temperaturen führten zu partieller Zersetzung und Glühverlusten. Präparate mit x = 0,1 (Ln^{3+}= Eu,Er) und x = 0,2 (Eu) ließen sich nicht homogen erhalten. Diese Tolerierung nur sehr kleiner Anteile dreiwertiger Seltenen Erden im System $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ führte dazu, daß keine weiteren Aktivierungsversuche unternommen wurden.

Die Verbindungen der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Ln gelangten im Temperaturbereich von 700°C - 1000°C bei 5% TeO_2-Überschuß zur Präparation (Tab. 9). Im Gegensatz zum System $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$:Ln wo eine Glühtemperatur von 1000°C notwendige Bedingung war, fielen ausgewählte Präparate der Zn-Reihe bereits bei 900°C homogen an (Ln = Pr,Tb mit x = 0,05).

Analog dem Mg-System ergaben die Experimente der Zn-Reihe, daß keine hohen Seltenen Erd-Konzentrationen vom Wirtsgitter toleriert werden. Die Untersuchungen zeigten ferner, daß die 12-Schichtenstruktur mit sinkendem Radius von Ln^{3+} bei immer kleineren x-Werten zusammenbricht; so fiel z.B. die Verbindung $Ba_2La_{1,7}Sm_{0,3}ZnTe_2O_{12}$ mit $r_{Sm^{3+}}$ = 0,958 Å [13] einheitlich an, während das Präparat mit der Zusammensetzung $Ba_2La_{1,9}Er_{0,1}ZnTe_2O_{12}$ ($r_{Er^{3+}}$ = 0,89 Å) [13] bereits inhomogen war. In Tabelle 9 sind alle in der Zn-Reihe dargestellten Präparate, die Reaktionszeiten sowie die Glühtemperaturen aufgelistet.

Tabelle 9 : Reaktionszeiten (h = Stunden) und Glühtemperaturen der Verbindungen der Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$

Ln	x	700°C	900°C	950°C	1000°C
Pr	0,0001[1)]	2h		2h	
	0,0005[1)]	2h		2h	
	0,001	2h		2h	
	0,01	2h		4h	
	0,05	2h	3h		
	0,05	2h		3h	
	0,05	2h			2x1h
	0,1	2h		2h	
Nd	0,05	2h			2x1h
Sm	0,01	2h		2h	
	0,05	2h			2x1h
	0,1	2h		2h	
	0,2	2h		2h	
	0,3	2h		2h	

Fortsetzung Tabelle 9 :

Ln	x	700°C	900°C	950°C	1000°C
Eu	0,01	2h		2h	
	0,05	2h			2x1h
	0,1	2h			3x1h
	0,2	2h			2x1h
	0,3[2]	2h			7x1h[3]
Tb	0,01	2h		2h	
	0,05	2h			2x1h
	0,05	2h	4h		
	0,05	2h		4h	
	0,1	2h		2h	
Dy	0,05	2h			2x1h
Ho	0,05	2h		2h	
Er	0,05	2h		2h	
	0,1[2]	2h			3x1h
Tm	0,05	2h			2x1h
Yb	0,05	2h			2x1h

1) $Pr_2O_{3,5}$ wurde in Form einer 1/1000 mol. Lösung zu den Edukten zugetropft. Anschließend wurde 1/2h bei 110°C getrocknet und dann bei 700°C zur Reaktion gebracht.
2) inhomogen 3) Nach einer Glühdauer von 5 x 1h erfolgte nochmals TeO_2-Zugabe (5% bezügl. TeO_2-Einwaage)

3.2. Optische Untersuchungen

3.2.1. Allgemeines [21]

Anorganische Leuchtstoffe sind synthetische, kristalline Verbindungen die nach Energieabsorption leuchten. Wird die Energie durch UV-, Röntgenstrahlung oder durch Tageslicht zugeführt spricht man von Photolumineszenz, bei Anregung mittels Kathodenstrahlen, von Kathodolumineszenz. Die Leuchtfähigkeit wird meist erst durch den Einbau von kristallfremden Ionen, den Aktivatoren, in das Wirtsgitter erzeugt. Als Aktivatoren können z.B. die dreiwertigen Seltenen Erden, aber auch Ionen der Übergangsmetalle (Mn^{2+},Mn^{4+}) bzw. der Hauptgruppenelemente (Sb^{3+},Bi^{3+}) dienen.

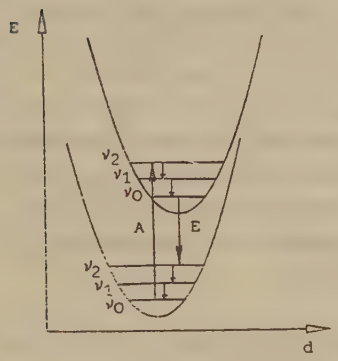
3.3. Photolumineszenz

3.3.1. Leuchtmechanismus

Eine Möglichkeit Anregung und Emission zu beschreiben geschieht unter Einbeziehung des Konfigurations-Koordinaten-Diagramms (s.S. 29). Hier ist die potentielle Energie E in Abhängigkeit von der Konfigurationskoordinate d für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand eines Leuchtzentrums aufgetragen, wobei d z.B. den M- O-Abstand darstellt. In der Regel ist der Gleichgewichtsabstand für Grund- und angeregte Zustände verschieden, so daß die Potentialtöpfe gegeneinander verschoben sind. Bei Anregung erfolgt der Übergang des Elektrons zunächst in ein angeregtes Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustand - nach dem Frank-Condon-Prinzip - sehr schnell im Vergleich zur Gitterschwingung, so daß anzunehmen ist, daß der Elektronenübergang ohne Abstandsänderung stattfindet (senkrechte Pfeile).

Erst jetzt relaxiert das System unter Abgabe von Phononen d.h. Wärmeabgabe in den Gleichgewichtszustand des angeregten Zustand. Die Emission erfolgt vom Schwingungsgrundzustand aus. Da Energie durch Schwingungen verlorengegangen ist, liegt die Emission bei niedrigerer Energie als die Anregung (Stokes´sche Verschiebung).

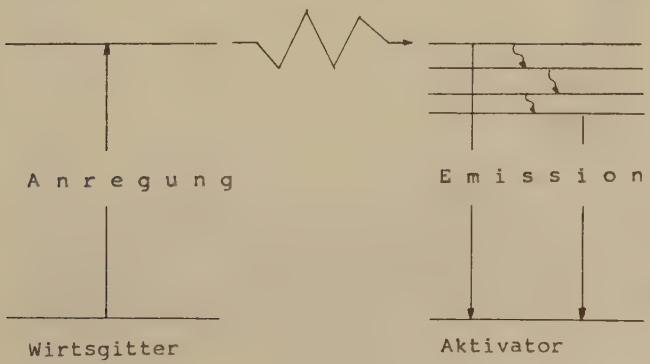
Konfigurations-Koordinaten-Diagramm



A = Anregung

E = Emission

Eine zweite Möglichkeit den Mechanismus zu beschreiben, geschieht unter Einbeziehung des Wirtsgitters. Dabei wird die Strahlungsenergie zunächst von diesem absorbiert und nachfolgend auf das Aktivatorion übertragen. Dieses kann dann die Energie entweder sofort, oder erst nach einer Reihe strahlungsloser Prozesse, abgeben.



Bei Verwendung von dreiwertigen Seltenen Erden als Aktivatoren zeigen die Spektren Liniencharakter, da die Elektronenübergänge innerhalb des gut abgeschirmten 4f-Niveaus stattfinden.

Als Maß für die Lumineszenzintensität dienen die s_{norm}-Werte

$$s_{norm} = (s_1)^2 \times (s_2)^2$$

Mit s_{norm} wird das Produkt der Quadrate der Spaltwerte s_1 und s_2 der beiden Monochromatoren bezeichnet. Es gilt die Beziehung

$$I_{Lumi} \sim 1 / s_{norm}$$

d.h. je kleiner s_{norm}, desto intensiver ist die Lumineszenz. Die Auflösung nimmt also mit kleiner werdendem s_{norm}- Wert zu, so daß teilweise zusätzliche Aufspaltungen sichtbar werden. Als Standard diente der industriell hergestellte Leuchtstoff Y_2O_3:Eu ($s_{norm} = 10^{-4}$).

Die Beschreibung der Messapparatur findet sich unter 5.9.1.

3.3.2. Anregungsspektren der Reihe $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Tm; B^{2+} = Mg,Zn)

Die reinen Wirtsgitter $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ bzw. $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ zeigen weder bei Raumtemperatur noch bei 77K eine meßbare Lumineszenz, dagegen emittieren einige der aktivierten Verbindungen. Zur Aufnahme der bei Raumtemperatur registrierten Anregungsspektren wurde stets in die intensivste Emissionsbande des sichtbaren Spektralgebiets eingestrahlt. Die Bandenzuordnungen wurden gemäß [22,23,27] vorgenommen. Eine Zusammenstellung der Lumineszenzfarben und intensivsten 4f ⟶ 4f-Übergänge zeigt Tab. 10.

Abb. 7a: Anregungsspektrum von $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$ für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Tb$ (x = 0,05) (Grundzustand $^7F_6$)

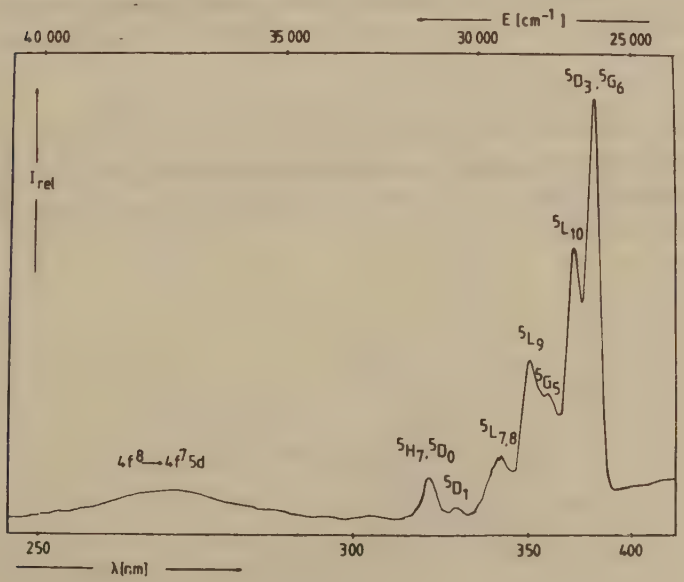
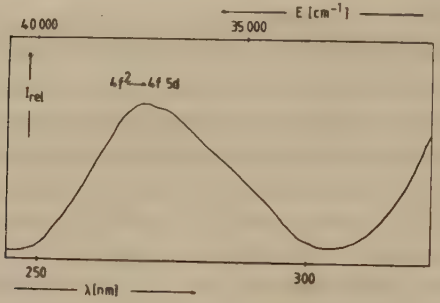


Abb. 7b: Anregungsspektrum von $^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4$ für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Pr (x = 0,05; Grundzustand $^3H_4$)



In den Anregungsspektren für Ln^{3+} = Tb,Pr (Abb. 7) läßt sich neben den 4f⟶4f-Übergängen (Tb) ein breites Maximum bei ~ 38000 cm^{-1} erkennen, das einem Übergang vom Typ $4f^2 \longrightarrow 4f5d$ (Pr^{3+}) bzw. $4f^8 \longrightarrow 4f^7 5d$ (Tb^{3+}) entspricht.

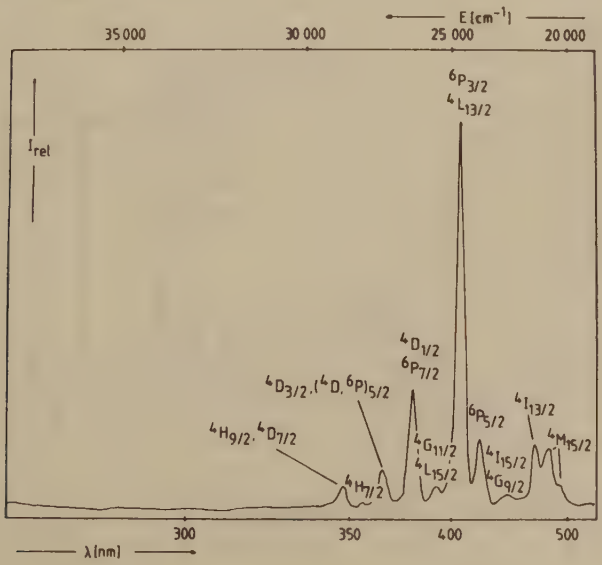
Für die Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ mit Ln^{3+} = Sm,Dy,Ho, Er und Tm zeigen die Anregungsspektren allein die Ln^{3+}-Banden welche in den üblichen Bereichen auftreten (s. Abb.8 für Ln^{3+} = Sm).

Tabelle 10: Lumineszenzfarben und intensivster $4f \longrightarrow 4f$ - Übergang

Ln^{3+}	Emissions-farbe	$4f \longrightarrow 4f$ - Übergang Emission	Anregung
Pr	fahl-rosa	$^3P_0 \longrightarrow {}^3H_4$	2)
Sm	orange	$^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{9/2}$	$^6H_{5/2} \longrightarrow {}^4L_{13/2}, {}^6P_{3/2}$
Eu	rot	$^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$	$^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ 1)
Tb	grün	$^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$	$^7F_6 \longrightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$
Dy	weiß	$^4F_{9/2} \longrightarrow {}^6H_{13/2}$	$^6H_{15/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}$
Ho	grün	$^4S_2, {}^5F_4 \longrightarrow {}^5I_8$	$^5I_8 \longrightarrow {}^5G_6$
Er	grün	$^4S_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$	$^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$
Tm	blau	$^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$	$^3H_6 \longrightarrow {}^1D_2$

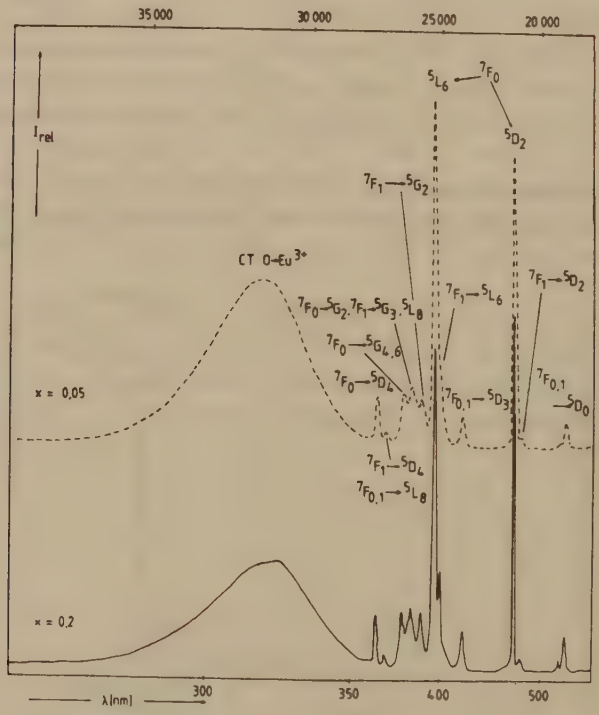
1) Bei x = 0,2; für x = 0,05 und 0,1 ist der Übergang $^7F_0 \longrightarrow {}^5L_6$ intensivster Übergang 2) $4f^2 \longrightarrow 4f5d$-Übergang

Abb. 8 : Anregungsspektrum von $^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{9/2}$ für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Sm (x = 0,05; Grundzustand $^6H_{5/2}$



In den Anregungsspektren der mit Ln^{3+} = Eu aktivierten Präparate läßt sich eine starke optische Absorption bei ~31500 cm^{-1} beobachten, die dem charge-transfer (CT) vom Sauerstoff zu Eu^{3+} entspricht (Abb. 9). Dieser fällt in die gleiche Größenordnung wie für 12-fach koordiniertes Eu^{3+} in $Ba_2La_2MgW_2O_{12}$ (31000 cm^{-1}) [24], $Sr_8SrLa_2Te_4O_{24}$ (32000 cm^{-1}) [10] bzw. $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ (33000 cm^{-1}) [26].

Abb. 9 : Anregungsspektrum von $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ für $Ba_2La_{2-x}Eu_xZnTe_2O_{12}$ mit x = 0,05 und 0,2 (Grundzustand $^7F_0$)*)



*) Zuordnung entsprechend [27]

Die am Beispiel der Eu - Reihe $Ba_2La_{2-x}Eu_xZnTe_2O_{12}$ mit x = 0,05 0,1 und 0,2 untersuchte Konzentrationsabhängigkeit zeigt eine Intensitätsabnahme des CT $O \longrightarrow Eu^{3+}$ relativ zu den 4f⟶4f-Übergängen mit zunehmendem Dotierungsgrad. Desweiteren gewinnt der hypersensitive Übergang $^7F_0 \longrightarrow {}^5D_2$ mit zunehmender Eu-Konzentration an Intensität. Während bei x = 0,05 die Absorption nach $^5L_6$ am intensivsten ist, findet bei x = 0,2 hauptsächlich eine Anregung über $^5D_2$ statt (Abb. 9). Diese Intensitätsumkehr liesse sich als Folge von geringen, mit röntgenographischen Methoden nicht mehr erfaßbaren Änderungen der Eu^{3+}-Umgebung erklären. Eine weitere Möglichkeit der Deutung ist die Annahme unterschiedlicher Eu^{3+}-Zentren, deren Häufigkeitsverteilung sich mit der Konzentration x ändert [28].

3.3.3. Emissionsspektren des sichtbaren Spektralgebiets der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu, Tb - Tm)

In den bei Raumtemperatur registrierten Emissionsspektren der Reihen $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ treten unabhängig von der Anregungswellenlänge ausnahmslos 4f⟶4f-Übergänge auf. Die intensivsten Emissionen mit den dazugehörigen Anregungsmaxima, deren Zuordnungen und Lumineszenzfarben sind in Tabelle 10 aufgelistet. Abb.10,11 zeigen stellvertretend die Emissionsspektren für Ln^{3+} = Pr,Sm.

Abb. 10: Emissionsspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Pr$ (x = 0,05); $\nu_A \sim 38000\ cm^{-1}$ ($4f^2 \longrightarrow 4f5d$)

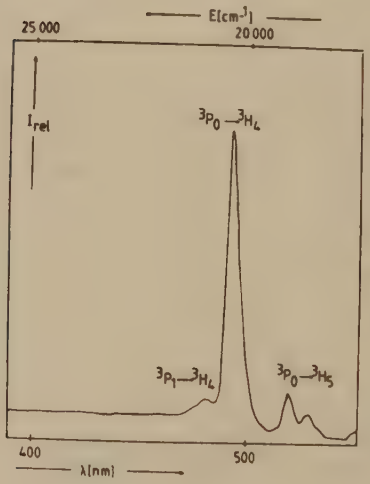
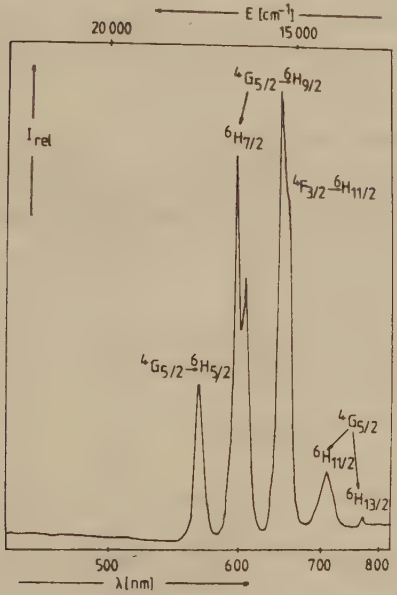
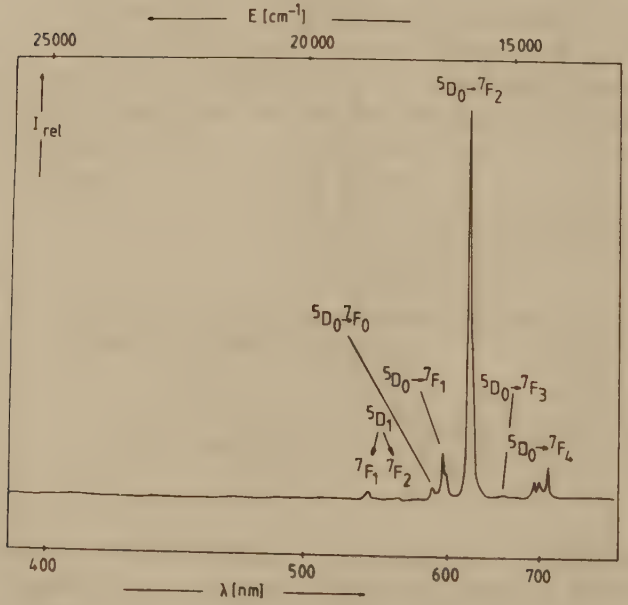


Abb. 11: Emissionsspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Sm (x = 0,05); $\nu_A \sim 25000\ cm^{-1}$ ($^6H_{5/2} \longrightarrow {}^4L_{13/2}$, $^6P_{3/2}$)



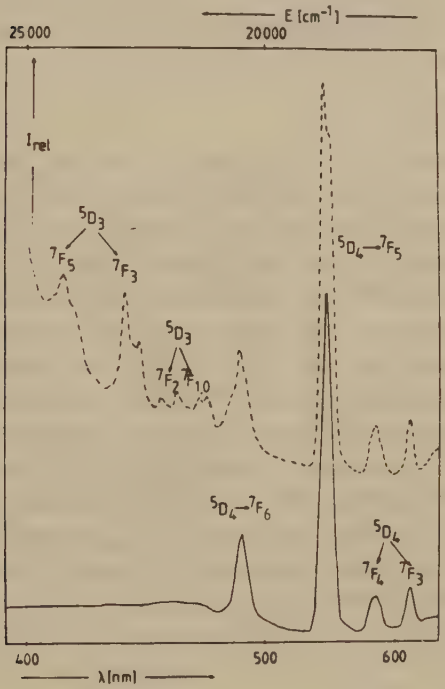
Die mit Abstand größte Lumineszenzintensität zeigt das mit Ln^{3+} = Eu aktivierte Präparat $Ba_2La_{1,8}Eu_{0,2}ZnTe_2O_{12}$ mit einem s_{norm}-Wert von $3,6 \cdot 10^{-5}$ (Y_2O_3:Eu; $s_{norm} = 10^{-4}$) indem in den CT $O \rightarrow Eu^{3+}$ eingestrahlt wurde (Abb. 12).
Die am Beispiel der Eu-Reihe $Ba_2La_{2-x}Eu_xZnTe_2O_{12}$ mit x=0,01 0,05;0,1 und 0,2 untersuchte Konzentrationsabhängigkeit zeigt deutlich ein Anstieg der Lumineszenzintensität mit zunehmender Eu-Konzentration sowohl bei $4f \rightarrow 4f(^7F_0 \rightarrow {}^5L_6)$- als auch CT $O \rightarrow Eu^{3+}$-Anregung. Gemäß den Anregungsspektren (Abb. 9) steigt s_{norm} bei $4f \rightarrow 4f$-Anregung($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) relativ stärker an, als bei Einstrahlung in den CT $O \rightarrow Eu^{3+}$.
Die Bandenlage und die relative Intensität der Übergänge ist unabhängig von der Konzentration.

Abb. 12 : Emissionsspektrum von $Ba_2La_{1,8}Eu_{0,2}ZnTe_2O_{12}$ mit $\nu_A \sim 31500\ cm^{-1}$ (CT $O \rightarrow Eu^{3+}$)



Wie die Emissionsspektren für Ln^{3+} = Tb zeigen, fehlen die Übergänge von $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ bei Einstrahlung in den f→d-Übergang völlig, während diese bei Anregung in den intensivsten 4f⟶4f-Übergang ($^7F_6 \longrightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$) mit beträchtlicher Intensität auftreten (Abb. 13).

Abb. 13: Emissionsspektren von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tb (x = 0,05) mit $\nu_A \sim 38000\ cm^{-1}$ (——); $4f^8 \longrightarrow 4f^7 5d$ und $\nu_A \sim 26400\ cm^{-1}$ (---); $^7F_6 \longrightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$



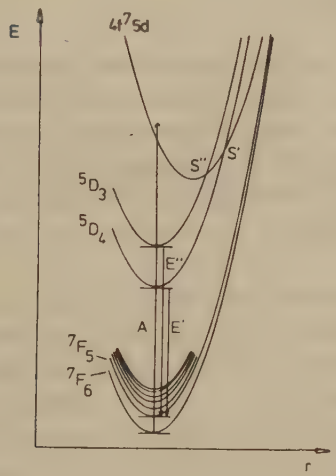
3.3.4. Diskussion

Auskünfte über den Lumineszenzmechanismus können am Beispiel der Eu-Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Eu^{3+}$ erhalten werden. Für die 4f⟶4f-Übergänge innerhalb des Eu^{3+}-Termsystems lauten die Auswahlregeln bei Besetzung einer Lage mit Symmetriezentrum: $\Delta J = 0,\pm 1$ mit $0 \not\longrightarrow 0$ (magnetische Dipolstrahlung), und bei Abwesenheit eines Symmetriezentrums $\Delta J = 2,4,6$ (erzwungene elektrische Dipolstrahlung). Der $0 \longrightarrow 0$-Übergang ist allein in Ligandenfeldern mit linearer Komponente der Symmetrien C_s, C_v, C_{nv} erlaubt [29,30]. Da er auch bei Symmetrieerniedrigung nicht aufspaltet, zeigt das Auftreten mehrerer $0 \longrightarrow 0$-Übergänge die Gegenwart einer entsprechenden Anzahl Eu^{3+}-Zentren mit jeweils einer der oben genannten Symmetrien an.

In der Reihe $Ba_2L_aZnTe_2O_{12}:Eu^{3+}$ besitzt nicht der magnetische Dipol-Übergang $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ sondern $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ (erzwungene elektrische Dipolstrahlung) die höchste Intensität, so daß analog der W-Reihe $Ba_2La_2MgW_2O_{12}:Eu^{3+}$ [20] für Eu^{3+} eine Besetzung der 12-fach koordinierten A-Positionen vorliegt. Die im Vergleich zum ebenfalls erlaubten Übergang $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ große Intensität von $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ ist auf die Hypersensitivität des letzteren zurückzuführen. Das trotz des starken Übergangsverbotes Auftreten des $0 \longrightarrow 0$-Übergangs, sowie die mindestens dreifache Aufspaltung des $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$-Übergangs, lassen schließen, daß eine Besetzung der Lage C_{3v} vorliegt, was in Einklang mit der Kristallstrukturbestimmung steht. Das völlige Fehlen der $^5D_2 \longrightarrow {}^7F_J$-Übergänge ist mittels Kreuzrelaxation erklärbar.

Das für $Ba_2La_{1,95}Tb_{0,05}ZnTe_2O_{12}$ bei Einstrahlung in den energiereicheren f→d-Übergang von Tb^{3+} im Vergleich zur 4f⟶4f-Anregung beobachtete Verschwinden der blauen $^5D_3$-Emission könnte durch eine entsprechende Lage des $4f^7 5d$-Niveau im Termschema von Tb^{3+} erklärt werden, wie sie in Abb. 14 durch ein schematisches Konfigurationskoordinatendiagramm wiedergegeben wird. Zur Vereinfachung ist in Abb. 14 nur ein Teil der 4f-Niveaus von Tb^{3+} eingezeichnet.

Abb. 14: Schematisches Konfigurationskoordinatendiagramm zur Lage des $4f^7 5d$ - Niveaus im 4f - Termschema von Tb^{3+} in $Ba_2La_{1,95}Tb_{0,05}ZnTe_2O_{12}$



Die Lage des $4f^7 5d$ - Niveau ist so gewählt, daß nach Anregung (A) ein oberhalb der beiden Termüberschneidungspunkte S' und S'' liegende Zustand erreicht wird. Bei Relaxation des Systems zur Erlangung des Gleichgewichtsabstandes für den angeregten $4f^7 5d$ - Zustand werden die beiden Termüberschneidungspunkte S' und S'' nacheinander passiert, wodurch strahlungslose Übergänge zu den beiden Lumineszenzausgangsniveaus $^5D_3$ und $^5D_4$ stattfinden können. Da S' höher als S'' liegt, dürfte hierbei das $4f^7 5d$-Niveau in erster Linie zugunsten des $^5D_4$ - Niveau geleert werden. Damit wäre die $^5D_4$ - Emission (E') gegenüber den $^5D_3$ - Übergängen begünstigt, was die experimentellen Ergebnisse bestätigen würde.

3.3.5. Lumineszenz im nahen IR

Die mit Ln^{3+} = Nd,Ho,Er,Tm und Yb aktivierten Verbindungen des Typs $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ zeigen Emission im nahen IR. Da diese in den vorliegenden Verbindungen wenig intensiv ist, wird auf eine Abbildung der Anregungsspektren verzichtet. Die IR-Emissionen, Bandenlage und Zuordnung sowie deren intensivste Anregungsmaxima finden sich in Tabelle 11.

In $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ läßt sich die intensivste Emission von Ho^{3+} ($^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$) bzw. Er^{3+} ($^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$) ebenso wie die sichtbare Lumineszenz bevorzugt bei Einstrahlung in $^5I_8 \longrightarrow {}^5G_6$ (Ho) bzw. $^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$ (Er) anregen (Tab. 10, 11). Für die Tm^{3+}-Emission $^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$ ist bei Anregung in die Bandengruppe $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ gegenüber $^3H_6 \longrightarrow {}^1D_2$ (stärkstes Anregungsmaximum der sichtbaren Lumineszenz (Tab. 11)) eine beträchtlich höhere Emissionsintensität zu erzielen. Für Nd^{3+} liegt das intensivste Anregungsmaximum ebenfalls im roten Spektralbereich (Tab. 11).

Tab. 11: IR - Emissionen, Bandenlage [cm^{-1}], Zuordnungen sowie intensivste Anregungsmaxima für die Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$

Ln^{3+}	Emission		Anregung	
	Banden-lage	Zuordnung	Banden-lage	Zuordnung
Nd	9800	$^2F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$	13330	$^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$
Ho	5000	$^5I_7 \longrightarrow {}^5I_8$	24100	$^5I_8 \longrightarrow {}^5G_6$
Er	6500	$^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$	26320	$^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4G_{11/2}$
Tm[a]	5460	$^3H_4 \longrightarrow {}^3H_6$	12900	$^3H_6 \longrightarrow {}^3F_{4,3,2}$ [b]
Yb[c]	9700	$^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$	10500	$^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$

a) Termbezeichnung nach [31]

b) Bandengruppe

c) Aus den diffusen Reflexionsspektren

3.3.6. Diffuse Reflexionsspektren

3.3.6.1. Allgemeines

Von allen Ln^{3+}-aktivierten Verbindungen der Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb - Yb) wurden die diffusen Reflexionsspektren im Bereich von 4000 cm^{-1} - 30750 cm^{-1} aufgenommen. Die reinen Wirtsgitter $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$, $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ sowie die mit Ln^{3+} = Tb,Pr und Eu dotierten Präparate gelangten bis 44500 cm^{-1} zur Messung.

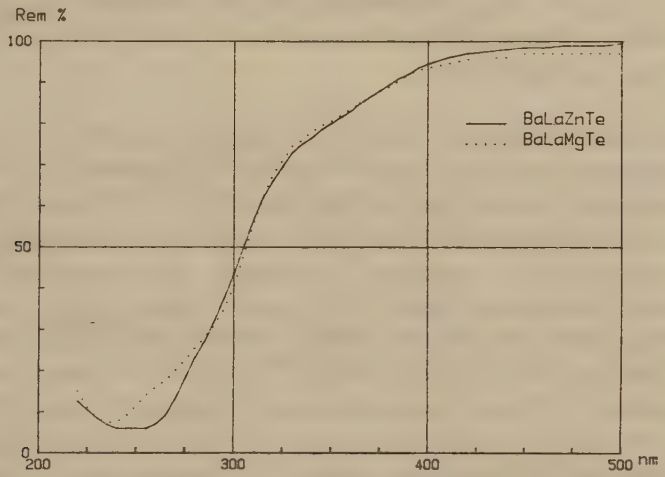
In den Spektren läßt sich neben den 4f⟶4f-Übergängen im Termsystem der dreiwertigen Seltenen Erden, eine starke optische Absorption im UV erkennen, die f⟶d-Übergängen (Pr,Tb) bzw. dem CT $O \rightarrow Eu^3$ sowie dem CT vom Sauerstoff zum Tellur (s. 3.3.6.2.) zugeordnet werden. Die edelgaskonfigurierten Ba^{2+},La^{3+}- und Mg^{2+}-Ionen tragen im untersuchten Spektralbereich nicht zur Absorption bei.

Die 4f⟶4f-Übergänge unterliegen mit $\Delta l = 0$ dem Paritätsverbot, so daß mit geringen Bandenintensitäten zu rechnen ist. Eine Symmetrieerniedrigung jedoch führt zu einer Aufweichung des Übergangsverbotes, was mit einer Intensitätssteigerung der 4f⟶4f-Übergänge verbunden ist. Ligandenfeldeffekte haben aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung der f-Orbitale , auf die Termaufspaltung nur geringen Einfluß.

3.3.6.2. $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ (B^{2+} = Mg,Zn)

Die reinen Wirtsgitter $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ und $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ zeigen eine starke optische Absorption, deren Bandkante bei ~ 41500 cm^{-1} (Mg) bzw. ~ 39000 cm^{-1} (Zn) liegt (Abb.15).

Abb. 15: Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$(•••) und $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$(——)



Mit 41500 cm^{-1} liegt die Bandkante für $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ im gleichen Bereich wie Blasse für TeO_6-Oktaeder angibt [32], und entspricht somit dem charge-transfer vom Sauerstoff zum Tellur innerhalb der TeO_6-Oktaeder.

Die bei deutlich niedrigerer Energie liegende Bandkante für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ schließt eine dem $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$-Wirtsgitter analoge Interpretation aus. Dieses unterschiedliche Absorptionsverhalten der Zn-Verbindung im Vergleich zu $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}$ könnte seinen Ursprung in einer Änderung der Bindungsverhältnisse durch die Gegenwart der ZnO_6-Oktaeder haben, welche aufgrund der Elektronenkonfiguration von Zn^{2+} (d^{10}) gegenüber Mg^{2+} als Hauptgruppenelement, wahrscheinlich ist. Eine weitere Möglichkeit der Deutung besteht in der Annahme von fehlerhaften TeO_6-Oktaeder, die immer bei niedrigerer Energie absorbieren als reguläre TeO_6-Oktaeder. Derartige Beobachtungen werden z.B. auch an Wolframperowskiten gemacht [33].

Wie Abb. 15 zeigt, haben beide Kurven einen energiearmen Ausläufer der sich bis ~ 25000 cm^{-1} erstreckt. Auch in den diffusen Reflexionsspektren sämtlicher Ln^{3+}-Verbindungen $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Abb. 17) läßt sich diese vorgelagerte Schulter bei ~ 27800 cm^{-1} erkennen. Dies bezeichnet man als tote Absorption. Diese Fehlzentren können durch starkes Reiben der Präparate erzeugt werden, da die Teilchengröße nicht optimiert ist. Alle Ln^{3+}-Aktivatoren außer Yb besitzen in diesem Energiebereich angeregte Terme, so daß die Schulter als Elektronenübergang im jeweiligen Termsystem interpretiert werden könnte. Die Tatsache aber, daß auch das diffuse Reflexionsspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Yb$ (Abb. 17) diese Schulter zeigt, spricht dafür, daß es sich um eine Absorption fehlerhafter TeO_6-Baugruppen handelt. Dies würde auch die Lagekonstanz dieser Absorption sowie deren Breitbandigkeit erklären. Während die Bande bei ~ 27800 cm^{-1} bei Ln^{3+} = Yb allein einer Absorption von Fehlzentren entspricht, findet in allen anderen Ln^{3+}-aktivierten Verbindungen eine Überlagerung durch 4f⟶4f-Übergängen statt.

3.3.6.3. Diffuse Reflexionsspektren der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb-Yb)

In den Ln^{3+} - aktivierten Reihen $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ zeigen die diffusen Reflexionsspektren neben dem UV - Anstieg (s. 3.3.6.1.), die in die üblichen Bereiche fallenden 4f⟶4f-Absorptionen. Daneben lassen sich für einige Aktivatoren die Emissionen im sichtbaren Spektralgebiet (Pr^{3+},Eu^{3+}) bzw. nahen IR (Nd^{3+},Yb^{3+}) erkennen (Abb. 17).

Für Ln^{3+} = Eu ist die dem CT O ⟶ Eu^{3+} entsprechende Bande der Absorption der TeO_6-Fehlzentren des reinen Wirtsgitters vorgelagert. Die f-d-Übergänge von Pr^{3+}, Tb^{3+} lassen sich dagegen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erkennen (Abb. 16).

Abb. 16: Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ Ln^{3+} = Pr (x = 0,05); Eu(x = 0,05); Tb (x = 0,05)

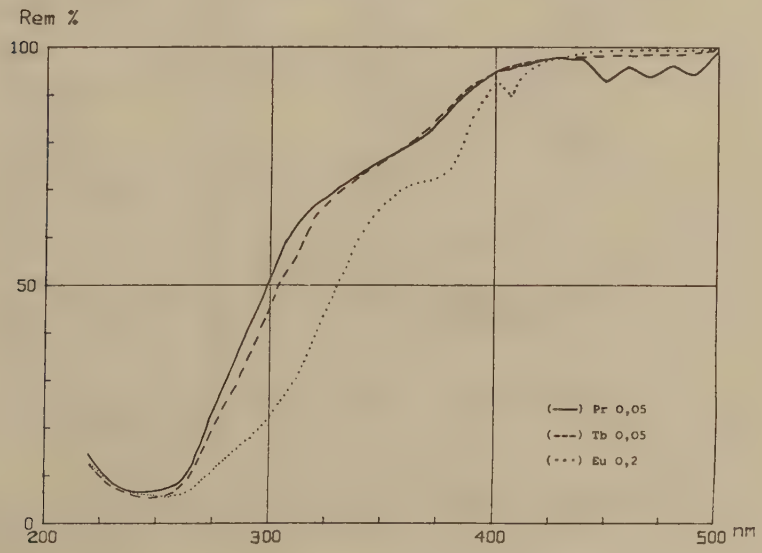
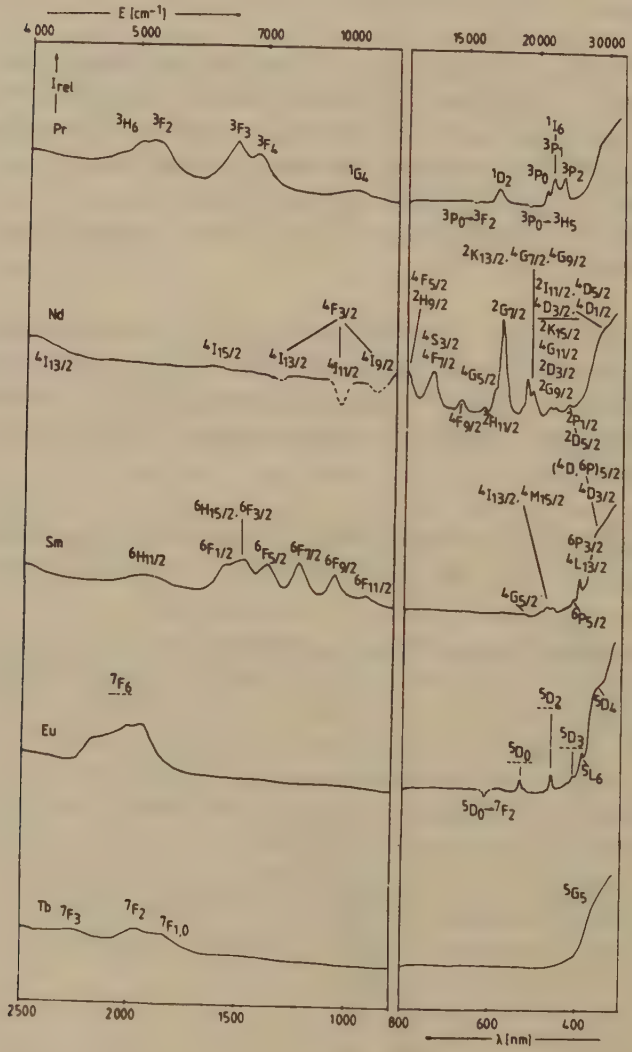
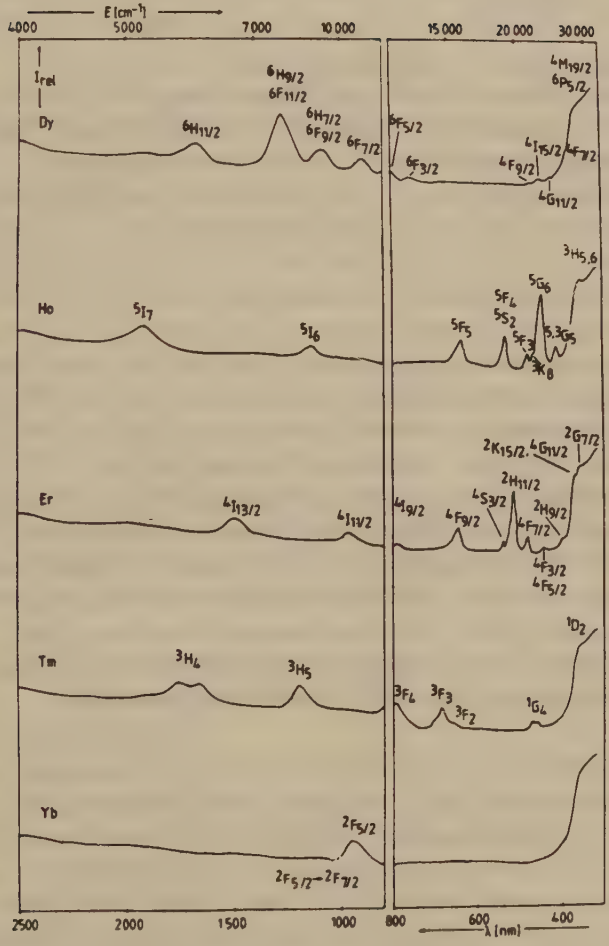


Abb. 17: Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ mit Ln^{3+} = Pr,Nd,Sm,Eu*),Tb-Yb jeweils mit x = 0,05; (——) = Absorptionen, (---) = Emissionen.



*) Übergänge ausgehend von $^7F_0$ und $^7F_1$ sind unterstrichen.

Fortsetzung Abb. 17:



3.4. Kathodolumineszenz

3.4.1. Allgemeines

Bei Anregung mittels Kathodenstrahlen können Seltenerd-aktivierte, oxidische Wirtsgitter Lumineszenz im sichtbaren Spektralgebiet zeigen. Zur Beschreibung des Anregungsmechanismus werden verschiedene Modellvorstellungen diskutiert die sich in der Art der Energieübertragung auf den Aktivator unterscheiden.

Nach Modellvorstellungen von ROBBINS [34,35] werden bei der Anregung nach Absorption der auftreffenden hochenergetischen Strahlung durch das Wirtsgitter in einem Kaskadenprozess thermalisierte Elektronen-Loch-Paare (e^-h^+) erzeugt. Photoemission erfolgt dann, wenn der Aktivator in der Lage ist, die Rekombinationsenergie der e^-h^+-Paare aufzunehmen d.h. Anregungsterme in diesem Energiebereich besitzt, die durch paritätserlaubte dipolare Übergänge vom Grundzustand erreicht werden können. Dabei steht dieser Prozess in Konkurrenz zur strahlungslosen Desaktivierung durch einfache Rekombination der e^-h^+-Paare im Kristallinnern, an der Oberfläche sowie über als Defektelektronenfallen wirkende Gitterfehler.

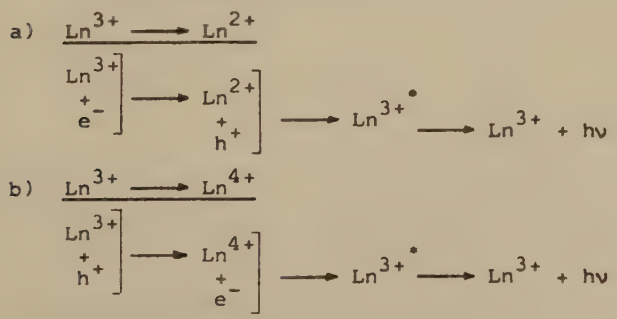
Die Übertragungsrate ist dann hoch wenn die Aktivatoren paritätserlaubte dipolare Übergänge knapp unterhalb der Absorptionskante vom Wirtsgitter besitzen. Dies ist für Ln^{3+}=Ce, Pr,Tb und Eu der Fall. Die Übergänge entsprechen für Ce,Pr, Tb dem 4f⟶5d-Typ und für Eu^{3+} dem CT O ⟶ Eu. Entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration stellen die Aktivatoren Ce^{3+} (f^1), Pr^{3+} (f^2) und Tb^{3+} (f^8) Defektelektronenfallen dar, während Eu^{3+} (f^6) eine Elektronenfalle ist; erstere bilden dabei eine flachere Potentialmulde als letztere.

Die zur zweiten Gruppe gehörenden Aktivatoren Sm^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} und Tm^{3+} weisen innerhalb der verbotenen Zone ausschließlich paritäts-verbotene 4f⟶4f-Übergänge auf. Diese vermögen Ladungsträger nur schwach zu binden, weshalb die Kathodolumineszenz stets gering ist.

Nach OZAWA [36] lassen sich die Ln^{3+}-Aktivatoren entsprechend verschiedener Anregungsmechanismen ebenfalls in zwei Gruppen unterteilen. In der einen Gruppe werden die Aktivatoren direkt durch Primär- und Sekundärelektronen angeregt. Diese Gruppe umfaßt die Ln^{3+}-Ionen, die keine Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel haben (z.B. Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}); die Kathodolumineszenz ist schwach.

Zu einer weiteren Gruppe werden Aktivatoren gezählt, die ihre Wertigkeit wechseln können ($Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$:Eu,Dy,Sm; $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$:Pr,Tb) und damit Rekombinationszentren für die $e^- h^+$-Paare darstellen. Im Gegensatz zu erster Gruppe, erfolgt die Anregung indirekt über mobile Elektronen-Loch-Paare. Wie für Pr^{3+} und Tb^{3+} gezeigt wurde, können diese je nach Wirtsgitter auch in die erste Gruppe fallen. Abb. 18 zeigt die Rekombinationsmechanismen.

Abb. 18: Rekombinationsmechanismus der $e^- h^+$-Paare bei Wertigkeitswechsel [36]



Ein Ln^{3+}-Ion mit Wertigkeitswechsel nach Ln^{2+} (Abb. 18a) entspricht einer Elektronenfalle. Das beim Einfangen des Elektrons entstehende "negative" Ladungsfeld vermag ein Loch (h^+) anzuziehen. Dieses wird ebenfalls vom Aktivator (Ln^{2+}) eingefangen. Hierdurch wird das zuvor gebildete e^-h^+-Paar in den Grundzustand überführt. Die freiwerdende Rekombinationsenergie (Ln^{3+*}) wird vom Aktivator übernommen. Dieser geht anschließend in den Grundzustand über, indem er die Rekombinationsenergie in Form von Strahlung abgibt.

Der Vorgang läuft dann in umgekehrter Reihenfolge ab, wenn bei einem Aktivator Ln^{3+} der Wertigkeitswechsel nach Ln^{4+} gegeben ist und er damit eine Defektelektronenfalle darstellt (Abb. 18b).

3.4.2. Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ (Ln^{3+}=Pr,Sm,Eu,Tb - Tm)*)

Bei Kathodenstrahlanregung zeigt das mit Ln^{3+} = Pr,Sm,Eu, Tb - Tm aktivierte Wirtsgitter $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ eine Emission im sichtbaren Spektralgebiet. Die auftretenden 4f → 4f-Übergänge fallen in die üblichen Bereiche. Die erzielten s_{rel}-Werte unterscheiden sich sehr stark. in Tabelle 12 sind die Daten einiger Präparate bezogen auf s_{rel} = 100 für $Ba_2La_{1,99}Pr_{0,01}ZnTe_2O_{12}$ aufgelistet.

Tab. 12: s_{rel}-Werte für Verbindungen der Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$

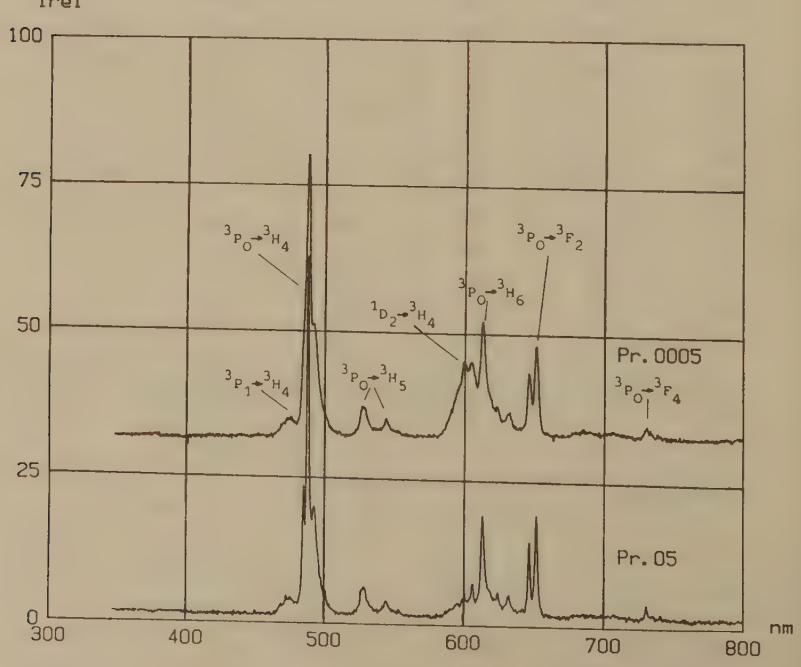
Ln^{3+}	x	s_{rel}	Ln^{3+}	x	s_{rel}
Pr	0,0001	1	Eu	0,01	4
	0,001	15		0,05	11
	0,01	100		0,1	18
	0,05	73		0,2	35
	0,1	44	Tb	0,01	11
Sm	0,01	9		0,05	16
	0,05	15		0,1	18
	0,1	29	Dy	0,05	5
	0,2	20	Ho	0,05	2
	0,3	11	Er	0,05	2
			Tm	0,05	<1

*) Zuordnung nach [22,23,27,31]

Die am Beispiel der Pr-,Eu- und Sm-Reihen durchgeführte Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von s_{rel} ergaben für Ln^{3+} = Pr mit x = 0,01 und für Sm mit x = 0,1 deutliche Maxima. Für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Eu zeigt das Präparat mit x = 0,2 die größte Strahlungsleistung. Der Übergang von kleinen nach großen Konzentrationen ist in der Pr^{3+}-Reihe mit einer starken Zunahme der s_{rel}-Werte verbunden. Noch höhere Konzentrationen führen ebenso wie im Sm^{3+}-System aufgrund der Konzentrationslöschung zu erniedrigten Strahlungsleistungen.

Für Ln^{3+} = Pr gewinnt der im roten Spektralbereich liegende Übergang $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ gegenüber den von $^3P_0$ bzw. $^3P_1$ ausgehenden Übergängen mit abnehmender Konzentration deutlich an Intensität (Abb. 19).

Abb. 19 : Kathodolumineszenzspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Pr mit x = 0,05 und 0,0005; für x = 0,0005 wurde der Nullpunkt um 30 Einheiten nach oben verschoben.

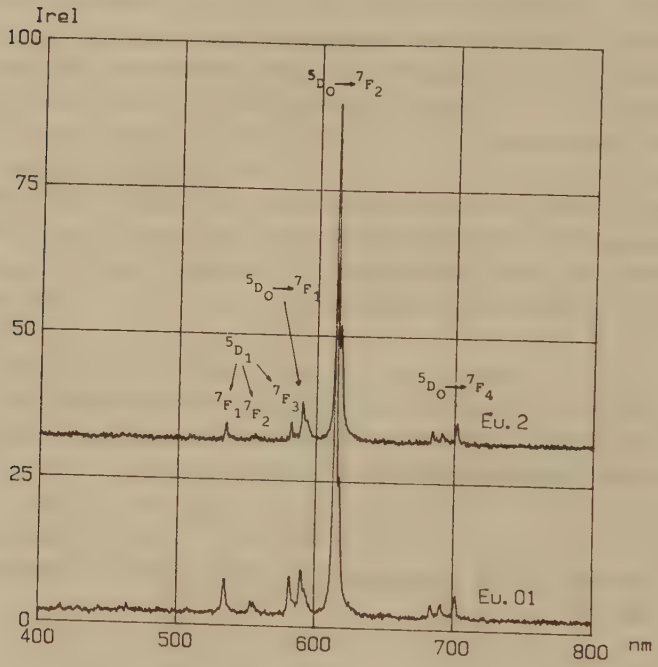


Diese Abhängigkeit kann so erklärt werden, daß die Mechanismen zur Lumineszenzlöschung der von $^3P_0$ und $^1D_2$ ausgehenden Übergänge verschieden sind. Für $^1D_2$ findet eine so große Konzentrationslöschung statt, daß die Lumineszenz, ausgehend von $^1D_2$ bei höheren Konzentrationen stark vermindert ist. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von DORNAUF und HEBER [37], welche die Lumineszenzlöschung von $^1D_2$ mittels Kreuzrelaxation erklären ($^1D_2 \rightarrow {}^1G_4 = {}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$). Im Gegensatz dazu unterliegen die von $^3P_0$ ausgehenden Übergänge einer Konzentrationslöschung, welche auf einer strahlungslosen Desaktivierung nach $^3H_4$ bzw. $^1D_2$ beruht; sie ist nicht so wirksam wie die oben diskutierte Lumineszenzlöschung von $^1D_2$ [38].

Sowohl was die Bandenlage als auch die relativen Intensitäten betrifft, zeigen die Kathodolumineszenzspektren der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Sm im Rahmen der Messgenauigkeit keine Konzentrationsabhängigkeit.

Für Ln^{3+} = Eu verlieren die Übergänge $^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ gegenüber $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ mit steigender Konzentration an Intensität (Abb. 20).

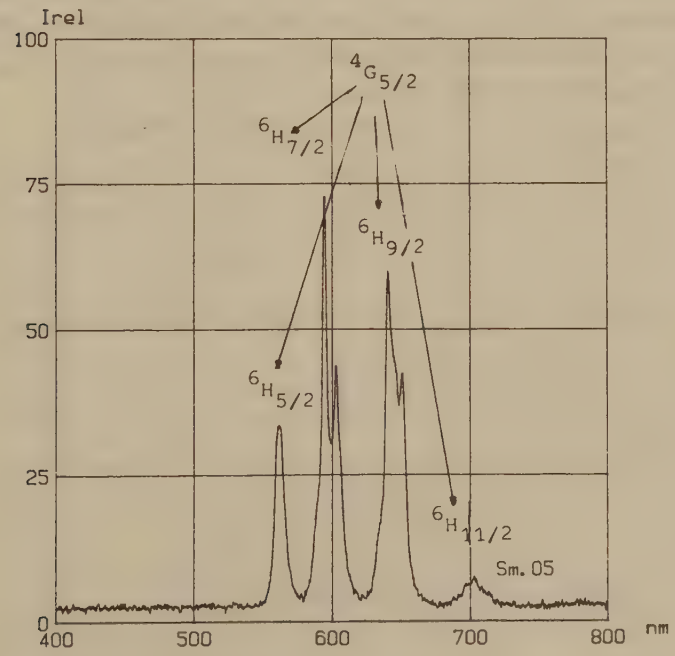
Abb. 20: Kathodolumineszenzspektren von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Eu mit x = 0,01 und 0,2; für x = 0,2 wurde der Nullpunkt um 30 Einheiten nach oben verschoben.



Ein Vergleich der Kathodolumineszenz- mit den bei RT registrierten Photolumineszenzspektren bei Aktivierung mit Ln^{3+} = Pr zeigt, daß in beiden Fällen der Übergang $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ dominierend ist (Abb.10 ,19). Aufgrund der schlechten Spaltwerte bei der Photolumineszenz, unterblieb dort eine Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit, so daß keine weiteren Aussagen gemacht werden können.

Die Kathodolumineszenzspektren des mit Sm^{3+} dotierten Wirtsgitters zeigen demgegenüber eine andere Intensitätsabfolge als die entsprechenden Photolumineszenzspektren (Abb. 11, 21). Während in ersterem der Übergang $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~ 590 nm) die größte Intensität aufweist, ist in den Photolumineszenzspektren bei 4f → 4f-Anregung der im roten Spektralbereich liegende Übergang $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~ 650 nm) dominierend, was den etwas gelberen Farbeindruck bei Kathodenstrahlanregung erklärt.

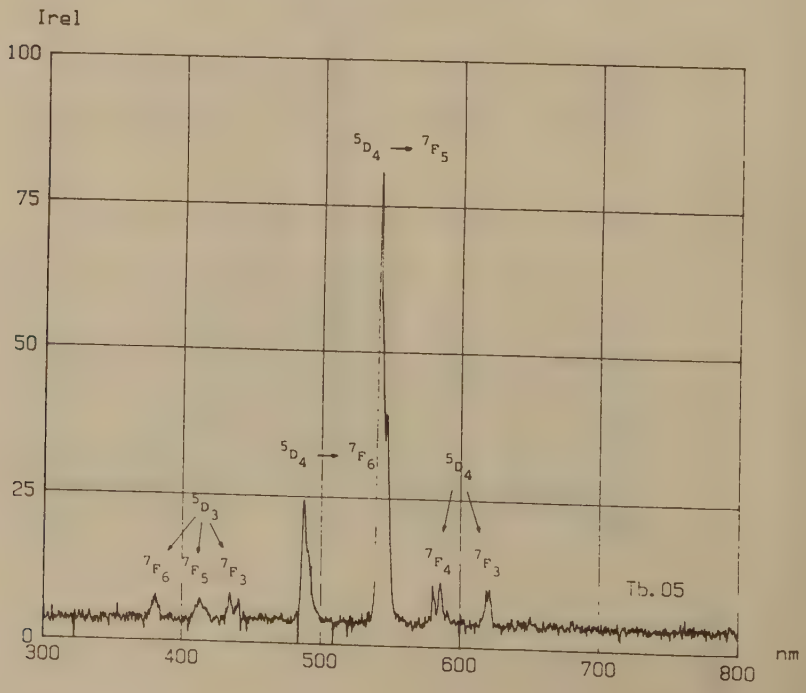
Abb. 21: Kathodolumineszenzspektrum von $Ba_2La_{2}ZnTe_2O_{12}$:Sm mit x = 0,05



Die für Ln^{3+} = Eu festgestellte Intensitätsabnahme der Übergänge $^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ (Kreuzrelaxation) sowie des O $\rightarrow$ O-überganges gegenüber $^5D_O \rightarrow {}^7F_J$ bei steigendem x ist im Photolumineszenz-Emissionsspektrum sowohl bei 4f-Anregung als auch bei Einstrahlung in den CT O $\rightarrow$ Eu praktisch nicht zu erkennen.

Im mit Tb^{3+}-aktivierten Wirtsgitter $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ ergeben sich in den Photolumineszenzspektren zwischen 4f- und f$\rightarrow$d-Anregung Intensitätsunterschiede im Gebiet der 4f-Emission (Abb. 13). Für die bei Kathodenstrahlanregung aufgenommenen Spektren von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tb besteht keine Übereinstimmung mit den bei Einstrahlung in den f$\rightarrow$d-Übergang erhaltenen Photolumineszenzspektren (Abb. 22). Die Intensitätsverteilung entspricht jedoch weitgehend den für 4f-Anregung registrierten Photolumineszenzspektren. Neben den Übergängen $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ treten solche vom Typ $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ auf.

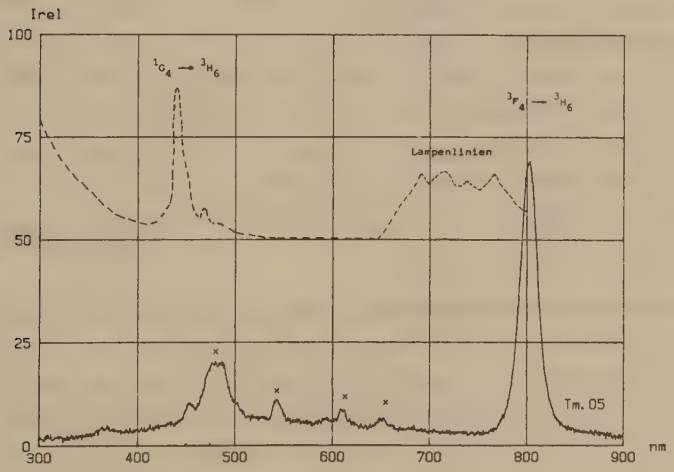
Abb. 22: Kathodolumineszenzspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tb mit x = 0,05



Bei Aktivierung mit Ln^{3+} = Dy,Ho,Er ergibt sich beim Vergleich der Photolumineszenz- mit den Kathodolumineszenzspektren im 4f-Bereich eine völlige Übereinstimmung, sowohl was die Bandenlage, als auch die relativen Bandenintensitäten betrifft.

Mit Ln^{3+} = Tm werden deutliche Unterschiede sichtbar. Während im Photolumineszenzspektrum bei 4f-Anregung nur der im blauen Spektralgebiet liegende Übergang $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ zu sehen ist (Abb. 23; Spektrum nur bis 800nm gemessen; der Übergang $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ist möglicherweise von intensiven Lampenlinien überlagert, die im Gebiet von 810 - 900 nm auftreten), tritt im Emissionsspektrum bei Kathodenstrahlanregung der hart am Rande des sichtbaren Spektralgebietes liegende Übergang $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ hinzu, wobei letzterer stark dominierend ist (Abb. 23).

Abb. 23: Obere Hälfte: Photolumineszenz-Emissionsspektrum von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tm (x = 0,05) bei Anregung in $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (~360 nm). Untere Hälfte: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum*) von $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tm (x = 0,05).



*) Die mit x bezeichneten Emissionen haben ihren Ursprung in einer Pr-Verunreinigung

3.4.3. Reihe $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ (Ln^{3+} = Pr,Eu,Tb)

In der Reihe $Ba_2La_2MgTe_2O_{12}:Ln^{3+}$ wurden für Ln^{3+} = Pr,Eu, Tb mit x = 0,05 (Pr,Tb) und x = 0,1 (Eu) die Kathodolumineszenzspektren gemessen. Diese sind, sowohl was Bandenlage, als auch Intensitätsabfolge anbetrifft, mit den entsprechenden Kathodolumineszenzspektren der Zn-Reihe identisch. Letztere zeigen jedoch durchweg höhere Strahlungsleistungen (Tab. 13).

Der Vergleich mit den bei Industriestandards erzielten s_{rel}-Werte ergibt, daß die hier erhaltenen Strahlungsleistungen kleiner sind (Tab. 13).

Tab. 13: Vergleich der s_{rel}-Werte für Verbindungen der Reihen $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}:Ln^{3+}$ (B^{2+} = Mg,Zn; Ln^{3+} = Pr,Eu,Tb) mit Industriestandards.

B^{2+}	Ln^{3+}	x	s_{rel}	Industriestandard	s_{rel}	Farbe
Zn	Pr	0,01	58	$Y_2SiO_5:Ce,Tb$	1300	weiß
Mg	Pr	0,05	25			
Zn	Eu	0,2	24	$Y_2O_3:Eu$	1200	rot
Mg	Eu	0,05	10			
Zn	Tb	0,05	10	$Gd_2O_2S:Tb$	1950	grün
Mg	Tb	0,05	4			

3.4.4. Diskussion

Die starken Intensitätsunterschiede im Leuchtvermögen, die bei Kathodenstrahlanregung vom mit Ln^{3+} = Pr,Sm,Eu, Tb-Tm dotierten Wirtsgitter $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$ erhalten wurden, lassen auf unterschiedliche Anregungsmechanismen schließen.

Die höchsten s_{rel}-Werte zeigen die Pr-aktivierten Verbindungen. Dies steht in Einklang mit den von ROBBINS [34] und OZAWA [36] entwickelten Modellvorstellungen wonach der als Defektelektronenfalle wirkende Aktivator Pr^{3+} die e^-h^+-Rekombinationsenergie aufnehmen kann (vgl. 3.4.1.). Für den ebenfalls eine Defektelektronenfalle darstellenden Aktivator Tb^{3+} sowie das als Elektronenfalle wirkende Eu^{3+} sollten sich die Lumineszenzintensitäten in ähnlicher Größenordnung bewegen. Die hier im Vergleich zu den Pr^{3+}-aktivierten Verbindungen, beobachteten geringeren s_{rel}-Werte bei Dotierung mit Tb^{3+} und Eu^{3+} zeigen, daß es sich bei beiden Aktivatoren um weniger wirksame Defektelektronenfallen (Tb^{3+}) bzw. Elektronenfallen (Eu^{3+}) handelt.

Aus der Ähnlichkeit der für $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Tb bei Kathodenstrahl- und direkter 4f-Anregung angetroffenen Bandenabfolge und Intensitätsverhältnisse könnte geschlossen werden, daß Tb^{3+} in diesem Wirtsgitter zumindest zum Teil auch direkt anregbar sein muß. Somit gehört dieses Wirtsgitter offensichtlich in die Kategorie, wo das Tb^{3+} auch direkt anregbar ist, was nach OZAWA [36] für die Aktivatoren Pr^{3+} und Tb^{3+} möglich ist.

Laut OZAWA [36] kann auch der Aktivator Sm^{3+} als Rekombinationszentrum für die thermalisierten e^-h^+ - Paare fungieren, was die relativ hohe Kathodolumineszenzintensität der mit Sm^{3+} dotierten Verbindungen der Reihe $Ba_2La_2ZnTe_2O_{12}$:Sm erklärt.

4. System $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}$ (M^{6+} = W,Te)

4.1. Darstellung und Struktur

Zur Darstellung der reinen Wirtsgitter $Ca_3La_2W_2O_{12}$ und $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ sowie der mit Ln^{3+}- bzw. mit Mn^{4+}-aktivierten Verbindungen wurde das sorgfältig verriebene Gemisch aus $CaCO_3$, Ln_2O_3,$LnO_{1,75}$ und W bzw. TeO_2 sowie Mn oder $MnCO_3$ an der Luft erhitzt ($Ca_3La_2W_2O_{12}$: 1h 1150°C, 18h 1150°C, 21h 1150°C; $Ca_3La_2Te_2O_{12}$: 5x5min 700°C,5x1h 1100°C, 67h 1100°C), zwischen den einzelnen Glühphasen erneut fein verrieben, röntgenographisch untersucht sowie die optischen Messungen durchgeführt.

Die Verbindungen $Ca_3La_2W_2O_{12}$ (a=9,76(1)Å;c=55,4(1)Å) und $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ (a=9,79(1)Å;c=55,5(1)Å) sind isostrukturell und kristallisieren in einer 8-Schichtenfolge mit Überstruktur (Sequenz $(hccc)_2$). Es liegt Isotypie zu $Ca_5Re_2O_{12}$ vor [39]. Eine vollständige Indizierung für $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}$ findet sich mit M^{6+}=W in [25] und für M^{6+}=Te in [40]. Analysedaten und Dichtewerte für $Ca_3La_2W_2O_{12}$ sind in [25] angegeben. Der gravimetrisch bestimmte Te-Gehalt ($Ca_3La_2Te_2O_{12}$: 30,19(ber), 30,04% (gef)) und die Pyknometerdichte ($Ca_3La_2Te_2O_{12}$:5,48 (ber); 5,24 gcm^{-3}(gef) stimmen mit den berechneten Größen überein.

4.2. Reihen $Ca_3La_2W_2O_{12}:Mn^{4+}$ und $Ca_3La_2Te_2O_{12}:Mn^{4+}$

4.2.1. Einleitung

Nachdem Aktivierungsversuche mit den Ionen der Übergangsmetall- und Hauptgruppenelemente M=Cr,Mn,Fe,Ni,Sn,Pb,Sb,Bi im System $Ca_3La_2W_2O_{12}$ nur im Falle der Mn-dotierten Verbindung zu nennenswerter Lumineszenz führte, wurde das Wirtsgitter $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ ebenfalls mit Mn^{4+} aktiviert. Der Einbau von Mn^{4+} auf die W^{6+}- bzw. Te^{6+}-Plätze erfordert zur Ladungskompensation eine Erhöhung des La^{3+}-Gehalts: $2\ Ca^{2+} + (W^{6+},Te^{6+}) \longleftarrow 2\ La^{3+} + Mn^{4+}$; allgemeine Formel: $Ca_{3-2x}La_{2+2x}(W,Te)_{2-x}Mn_xO_{12}$. Im folgenden wird der Einfachheit halber diese Formel mit $CaW:Mn^{4+}$ bzw. $CaTe:Mn^{4+}$ abgekürzt.

4.2.2. Optimierungsversuche in der Reihe $CaW:Mn^{4+}$

Unter den in Tabelle 14 angegebenen Bedingungen konnten sämtliche Präparate der Reihe $CaW:Mn^{4+}$ außer mit x=0,1;0,5 und 1 röntgenographisch einheitlich erhalten werden.

Tabelle 14: Farbe, Reaktionszeiten (m = Minuten, h = Stunden) und Glühtemperaturen (°C) der einfach dotierten Verbindungen der Reihe $CaW:Mn^{4+}$

Nr	x[8]	Farbe[1]	Reaktionszeit/ Glühtemperatur	Ausgangspr.[3]
I	0,001	weiß(rosa)	43h/1150	$MnCO_3$[4]
II	0,001	" "	39h/1150	$MnCO_3$[4]
III	0,001	" "	90h/1100	Mn
IV	0,0025	" "	78h/1100	Mn
V	0,0025	" "	40h/1150	Mn,La_2O_3(RP)
VI	0,0025	" "	40h/1150	Mn,La_2O_3(V)[5]

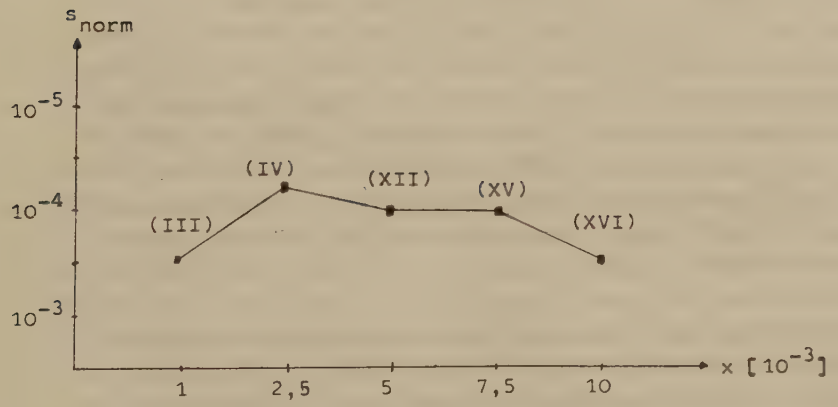
Fortsetzung Tabelle 14:

Nr	x[8]	Farbe[1]	Reaktionszeit/ Glühtemperatur	Ausgangsp.[3]
VII	0,0025	weiß(rosa)	40h/1150	Mn, La_2O_3(R)[6]
VIII	0,0025	" "	40h/1150	$MnCO_3$
IX	0,0025	" "	43h/1200	Mn
X	0,0025	" "	39h/1150	$MnCO_3$[4]
XI	0,0025	" "	19h/1150	Mn
XII	0,005	rosa	130h/1100	Mn
XIII	0,005	"	5x1m/700[2] 5x1h/1100	Mn
XIV	0,005	"	39h/1150	$MnCO_3$
XV	0,0075	"	78h/1100	Mn
XVI	0,01	"	130h/1100	Mn
XVII	0,1[7]	braun		
XVIII	0,5[7]	schwarz		
XIX	1,0[7]	"		

1) Die Farbe in Klammer gibt die Tönung an;2) Die entspr. Präparate wurden nach jeder Glühper. 5 Min. intensiv verrieben; 3) Wenn nicht anders erwähnt wurde La_2O_3 der Firma Rhône Progil (RP) verwendet;4)Als erster Schritt wurde das stöchiometr. Gemisch von $CaCO_3$,W und La_2O_3 innigst verrieben. Danach wurde die stöchiometr. Menge Mn in Form einer 1/1000 mol. Lsg. von $MnCO_3$ in verd. HNO_3 zugetropft und bei 150°C getrocknet. Nach erneutem Verreiben wurde das Reaktionsgemisch bei den entspr. Temp. zur Reaktion gebracht;5)V=Firma Ventron;6)R=Firma Riedel de Haën;7) inhomogen;8) Aufgrund des ursprünglich vermuteten Einbaus von Mn^{2+} bezieht sich x auf den Ersatz von Ca^{2+} durch Mn ($Ca_{3-x}Mn_xLa_2W_2O_{12}$). Gegenüber der allgemeinen Formel für die Mn^{4+}-aktivierten Leuchtstoffe $Ca_{3-2x}La_{2+2x}W_{2-x}Mn_xO_{12}$ fällt der Fehler bei der Einwaage der Ca- La- und W-Komponente für kleine Mn-Konzentrationen ($x \leq 0,01$) in den Bereich der Fehlergrenze.

Ausgehend von den relativ niedrigen Mn-Konzentrationen in Mn^{4+}-dotierten Standardleuchtstoffen (Magnesiumfluorogermanat: 2,5 MgO·0,5 MgF_2·GeO_2:0,01 Mn^{4+} [41]; Magnesiumarsenat: 6 MgO·As_2O_3:Mn^{4+} [42]) fanden auch in CaW:Mn^{4+} kleine Mn-Konzentrationen Verwendung: Präparat (XII) mit einer Mn-Konzentration von x=0,005 (Tab. 14) zeigte schon eine relativ intensive Photolumineszenz, deren Intensität im Bereich von Standardleuchtstoffen liegt. Konzentrationserniedrigung (III) bzw. Erhöhung (XVI) brachte jeweils eine deutliche Verschlechterung der s_{norm}-Werte (Abb. 24). Die Konzentrationen mit x=0,0025 (IV) bzw. 0,0075 (XV) lagen in ihrer Intensität in derselben Größenordnung wie (XII), so daß die optimale Mn-Konzentration in diesem Gebiet liegt.

Abb. 24: s_{norm}-Werte als Funktion des Dotierungsgrades x in der Reihe CaW:Mn^{4+} (alle Präparate wurden bei einer Glühtemperatur von 1100°C dargestellt)



Weitere Parameter, welche die Lumineszenzintensität beeinflußen sind 1) Darstellungsbedingungen und Wahl der Ausgangsprodukte. Was Punkt 1 anbetrifft, so zeigt sich,daß die Glühtemperatur einen großen Einfluß auf die Lumineszenzintensität besitzt. Ein Vergleich der s_{norm}-Werte (Tab. 15) von CaW:0,0025 Mn^{4+} läßt erkennen, daß die Lumineszenzintensität bei einer Temperatur von 1150°C ein deutliches Maximum aufweist, weshalb alle folgenden Präparate bei einer Glühtemperatur von 1150°C zur Darstellung gelangten.

Tabelle 15: s_{norm}-Werte der Mn^{4+}-Emission als Funktion der Darstellungstemperatur der Reihe CaW:Mn für x=0,0025

Nr	Temperatur	s_{norm}
IV	1100°C	$8,1 \cdot 10^{-5}$
V	1150°C	$4,9 \cdot 10^{-5}$
IX	1200°C	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Darüberhinaus kann gezeigt werden, daß eine Vortemperung der Präparate bei 700°C (Tab.14(XIII)) unnötig ist; die mit s_{norm}-Werten von $1 \cdot 10^{-4}$ (XII) und $8,1 \cdot 10^{-5}$ (XIII) praktisch gleiche Lumineszenzintensität zweier Präparate mit einer Mn^{4+}-Konzentration von x=0,005 dokumentieren diese Tatsache eindrucksvoll.

Einen großen Einfluß auf das Reaktionsvermögen und die Lumineszenzintensität hat die Wahl der La_2O_3-Ausgangskomponenten, während der Aktivator sowohl als Mn-Metall als auch als $MnCO_3$ eingesetzt werden kann. Tabelle 16 zeigt anhand von 4 unter gleichen Reaktionsbedingungen dargestellten Verbindungen gleicher Zusammensetzung, den Einfluß der Ausgangsprodukte auf den Reaktionsverlauf und auf die Leuchtkraft.

Tabelle 16: s_{norm}-Werte von CaW:Mn^{4+} (x=0,0025) als Funktion der Ausgangsprodukte und der Reaktionszeit bei einer Glühtemperatur von 1150°C

Nr	$Mn/MnCO_3$	La_2O_3	s_{norm}-Werte nach 1h	19h	40h
V	Mn	Rhône Progil	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
VI	Mn	Ventron	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
VII	Mn	Riedel	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
VIII	$MnCO_3$	Rhône Progil	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$

Alle Präparate waren nach einer Glühdauer von 40 Stunden bei einer Glühtemperatur von 1150°C röntgenographisch einheitlich. Nach einstündigem Glühen traten auf den Zählrohraufnahmen neben den Interferenzen der 8-Schichtenfolge mit Überstruktur, die Reflexe des Scheelits $CaWO_4$ und des Perowskits Ca_3WO_6 mit mehr oder weniger großen Intensitäten auf. Die Auswertung ergab, daß die Reaktion bei Präparat (V) am weitesten fortgeschritten war, gefolgt von den übrigen Präparaten. Der unterschiedlich schnelle Reaktionsverlauf spiegelt sich auch in den s_{norm}-Werten wieder (Tab. 16). Ansatz (V) hatte bereits nach einer Glühdauer von einer Stunde eine höhere Lumineszenzintensität als (VI) und (VII). Dieser Trend setzt sich bis an das Reaktionsende (40h 1150°C) fort. Weiter geht aus Tabelle 16 hervor, daß eine Glühdauer von 19 Stunden offensichtlich ausreichend ist; die Lumineszenzintensität bleibt nach einem weiteren Glühprozess entweder gleich (V),(VIII) oder wird geringer (VI),(VII). Ein Vergleich der Spaltwerte zweier Verbindungen (V),(VIII), die einmal mit Mn (V) bzw. $MnCO_3$ (VIII) zur Reaktion gebracht wurden, fällt leicht zugunsten ersterem aus (Tab. 16).

In einem letzten Optimierungsversuch der Reihe CaW:Mn^{4+} wurde der Mn-Aktivator über die Lösung zugeführt. Hierzu wurde eine Lösung von $MnCO_3$ in verdünnter Salpetersäure verwendet (II),(X),(XIV) (Tab. 17). Wie ein Vergleich der s_{norm}-Werte entsprechender Verbindungen (Tab. 17) zeigt, ergeben sich keine Intensitätssteigerungen, so daß die leichter handhabbare Festkörperreaktion vorzuziehen ist.

Tabelle 17 : s_{norm}-Werte der Reihe CaW:Mn als Funktion der Reaktionsbedingungen (Glühtemperatur: 1150°C)

Nr	x	Ausgangsprod.	Glühdauer [h]	s_{norm}
I	0,001	Mn-Metall	43h	$1,0 \cdot 10^{-4}$
II	0,001	Mn^{2+}/HNO_3	39h	$1,0 \cdot 10^{-4}$
IV	0,0025	Mn-Metall	40h	$4,9 \cdot 10^{-5}$
X	0,0025	Mn^{2+}/HNO_3	39h	$1,4 \cdot 10^{-4}$

h = Stunden

Das Optimum der Lumineszenzintensität (ohne Berücksichtigung der Teilchengröße) der Reihe CaW:Mn^{4+} wird somit für eine Mn-Konzentration von $x \sim 0,0025$, einer Glühtemperatur von 1150°C und einer Glühdauer von ~ 19 Stunden erhalten. Als Ausgangsprodukte sind einzusetzen: Mn-Metall, La_2O_3 der Firma Rhône Progil sowie $CaCO_3$ und W-Metall (Ansatz XI in Tab. 14).

4.2.3. Optimierungsversuche in der Reihe CaTe:Mn^{4+}

Die Darstellung der Präparate der Reihe CaTe:Mn^{4+} erfolgte im Temperaturbereich von 700°C - 1100°C (Tab. 18).

Tabelle 18: Reaktionszeit (m = Minuten, h = Stunden), Glühtemperatur, Ausgangsprodukte sowie s_{norm}-Werte der Reihe CaTe:Mn^{4+}

Nr	x[1]	Reaktionszeit/Glühtemp.[2]	Ausg-prod.	Bemerkungen[3]	s_{norm}
XX	0,0025	5x5m 700°C/3x1h,62h 1100°C	Mn	TeO_2-Zusatz nach 41h	$1,4 \cdot 10^{-4}$
XXI	0,0025	5x5m 700°C/4x1h,9h 1100°C	Mn	5%-TeO_2-Überschuß (Ü)	$1,0 \cdot 10^{-4}$
XXII	0,0025	" " " "	$MnCO_3$	" " "	$1,0 \cdot 10^{-4}$
XXIII	0,0025	2h 700°C/ 4x1h,9h 1100°C	Mn	5%-TeO_2-Ü/5% NH_4F-Zusatz	$1,0 \cdot 10^{-4}$
XXIV a	0,0025	2h 700°C/ 4x1h 1100°C	$MnCO_3$	5%-TeO_2-Ü	-[4]
b	"	2h 700°C/ 2x1h 1100°C	"	5%-TeO_2-Ü/5%-NH_4F-Zusatz	-[4]
c	" [5]	" " " "	"	" " /10%-NH_4F-Zus.	-[4]
d	" [5]	" " " "	"	" " /15%- " "	-[4]
e	" [5]	" " " "	"	" " /20%- " "	-[4]
XXV	0,0025	2h 700°C/ 4x1h,14h 1100°C	$MnCO_3$	5%-TeO_2-Ü	$4,9 \cdot 10^{-5}$
XXVI	0,005[5]	5x5m 700°C/5x1h,67h 1100°C	Mn	-	$8,1 \cdot 10^{-5}$
XXVII	0,01[5]	5x5m 700°C/5x5m 900°C/ 3x1h 1100°C	Mn	-	$1,0 \cdot 10^{-4}$

1) für Konzentration x gilt dasselbe wie für die W-Reihe (s. Fußnote 8 Tab. 14); 2) Präparate wurden nach jeder Glühperiode 5-10m verrieben; 3) 5%-TeO_2-Zusatz bezügl. TeO_2-Einwaage; %-NH_4F-einwaage bezügl. Gesamteinwaage; 4) Für diese Produkte unterblieb eine Bestimmung der s_{norm}-Werte; 5) inhomogen

Eine Glühtemperatur von 1100°C sollte nicht überschritten werden, da oberhalb Zersetzung einsetzt. Ein Vortempern bei 700°C ist unerläßlich; das bei dieser Temperatur entstehende Reaktionsgemisch ist äußerst reaktiv und begünstigt die Reaktion zum gewünschten Produkt. Um die Reaktion weiter zu beschleunigen wurde der Glühvorgang häufig unterbrochen, das Präparat fein verrieben und damit immer ein sehr reaktives Pulver erhalten. Lange Glühzeiten bei 1100°C sollten vermieden werden, da mit Te-Verlusten in Form von flüchtigem TeO_3 zu rechnen ist. Aufgrund dieser Rahmenbedingungen, sowie der Tatsache, daß der bei der Umsetzung intermediär entstehende Perowskit Ca_3TeO_6 relativ stabil ist und somit etwas längere Glühzeiten erfordert, ist es günstig die Reaktion mit TeO_2-Überschuß durchzuführen. Dieser Trend nach längeren Reaktionszeiten wird noch dadurch verstärkt daß der Aktivator Mn eine gewisse Mindestglühdauer beansprucht,um seine richtige Oxydationsstufe zu erreichen. Die ganze Problematik soll am Beispiel der Präparate (XX) und (XXI) verdeutlicht werden (s. Tab. 18).

Präparat (XX) zeigte nach einer Glühdauer von 41h/1100°C mit $s_{norm} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ seine intensivste Lumineszenz. Auf der Zählrohraufnahme jedoch war ein zusätzlicher Reflex ($2\theta \sim 28{,}7^{\circ}$) zu erkennen. Nach einer Zugabe von TeO_2 und anschließendem dreistündigem Glühen bei 1100°C entstand ein einheitliches Produkt. Die Lumineszenzintensität jedoch war geringfügig zurückgegangen (gleicher s_{norm} wie Tab. 18 zeigt bei 3/4 I_{rel}) und erreichte auch nach weiteren 17 Stunden Glühdauer bei derselben Temperatur nicht mehr ihren ursprünglichen Wert von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Ansatz (XXI), der mit einem 5-prozentigem TeO_2-Überschuß zur Präparation gelangte (gleiche Edukte wie (XX)), erreichte schon nach einer Glühzeit von 9 Stunden bei einer Temperatur von 1100°C mit $s_{norm} = 10^{-4}$ seine maximale Leuchtkraft, wobei das Präparat homogen war.

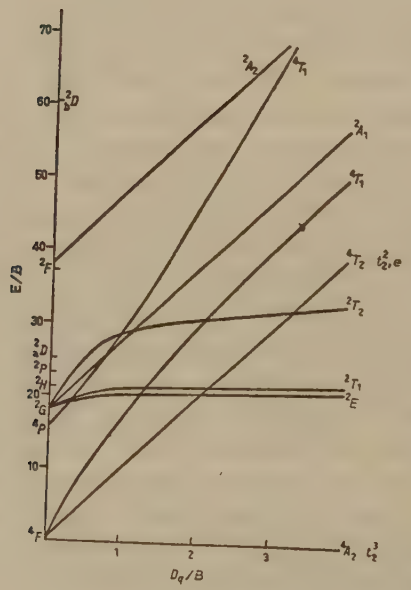
Betreffend die Ausgangsprodukte wurden die am System CaW:Mn^{4+}gewonnenen Erkentnisse berücksichtigt. Als Edukte fanden die Komponenten Verwendung, die sich in der Reihe CaW:Mn^{4+} als die günstigsten erwiesen hatten (insbes. La_2O_3 der Firma Rhône Progil), mit einer Ausnahme: Im Gegensatz zum W-System, wo bei Verwendung von elementaren Mn die besten Leuchteigenschaften erzielt wurden, erbrachten in der Te-Reihe die Ansätze mit $MnCO_3$ geringfügig bessere Resultate. So weist z.B. die Verbindung (XXII; Tab.18) bei gleichem S_{norm}-Wert (10^{-4}) wie das Präparat (XXI) eine nur wenig höhere relative Intensität auf. Eine weitere Möglichkeit, die Reaktion zu beschleunigen stellt die Zugabe von Flußmittel dar. Hierzu wurde dem stöchiometrischen Gemisch der Edukte 5,10,15 bzw.20 Gewichtsprozent NH_4F zugesetzt und nach sorgfältigem Verreiben bei einer Glühtemperatur von 700°C 2 Stunden geglüht.(Tab. 18(XXIV)b,c,d,e). Parallel dazu gelangte ein Teil des Ansatzes ((XXIVa)) ohne NH_4F-Zusatz, unter ansonsten gleichen Reationsbedingungen zur Präparation. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß letzterer Ansatz ((XXIVa)) bereits nach 1-stündiger Glühzeit bei 1100°C Glühtemperatur homogen war, während die Ansätze mit Flußmittelzusatz erst nach längerem Glühen (1100°C) röntgenographisch einheitlich anfielen ((XXIVb):5% NH_4F), bzw. nur inhomogene Präparate ((XXIV)c,d,e:10,15,20% NH_4F) erbrachten. Hieran ist zu erkennen, daß NH_4F für Verbindungen vom Typ CaTe:Mn^{4+} kein geeignetes Flußmittel darstellt. Die optimale Mn^{4+}-Konzentration im System CaTe:Mn^{4+} liegt mit x ~0.0025 in derselben Größenordnung wie in der analogen W-Reihe. Das Optimum wurde mit Präparat (XXIV; Tab.18) erreicht, welches bei gleichem S_{norm}-Wert ($4,9.10^{-5}$) eine nur geringfügig schlechtere relative Lumineszenzintensität zeigt, als die entsprechende W-Verbindung mit gleichem Mangangehalt(Präparat No. XI;Tab.18).

4.2.4. Optische Untersuchungen

4.2.4.1. Allgemeines

Von allen Verbindungen der Reihen CaW:Mn bzw. CaTe:Mn wurden die diffusen Reflexionsspektren, die Anregungs- sowie Emissionsspektren registriert. Bei ausgewählten Präparaten wurden die Anregungs- und Emissionsspektren bei 77K aufgenommen.
Das Tanabe-Sugano-Diagramm von Mn^{4+} (d^3) zeigt Abb. 25.

Abb. 25: Tanabe-Sugano-Diagramm für d^3-Ionen im oktaedrischen Ligandenfeld (C = 4,5B) aus [16]



In Tabelle 19 sind die Energieniveaus für d^3-Konfiguration in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern aufgelistet.

Tabelle 19: Energieniveaus für d^3-Konfiguration in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern [16]

t_2^3	$^4A_2$	$-12Dq$
	^2E	$-12Dq + 9B + 3C - 50B^2/10Dq$
	$^2T_1$	$-12Dq + 9B + 3C - 24B^2/10Dq$
	$^2T_2$	$-12Dq + 15B + 5C - 176B^2/10Dq$
t_2^2e	$^4T_2$	$- 2D_q$
	$^4T_1$	$7,5B + 3Dq - 1/2(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$
t_2e^2	$^4T_1$	$7,5B + 3Dq + 1/2(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$

Innerhalb des Termsystems von Mn^{4+} (d^3) sind somit folgende spinerlaubte Übergänge mit steigender Energie möglich:

ν_1: $^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$ (Energiediff. = 10Dq)

ν_2: $^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$

ν_3: $^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$

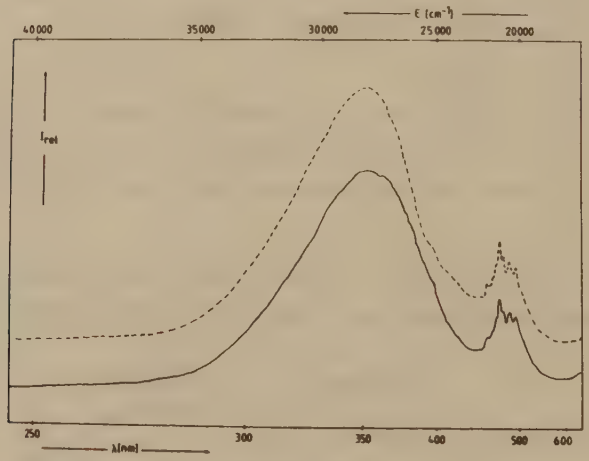
Daneben können noch mit geringerer Intensität spinverbotene Übergänge nach ^2E, $^2T_1$ und $^2T_2$ auftreten.

10Dq läßt sich aus der ersten Absorptionsbande ν_1 berechnen. Aus den Übergängen ν_2 oder ν_3 erhält man den Wert von B.

4.2.4.2. Ergebnisse und Diskussion

Die Anregungsspektren der roten Mn-Emission (~13710 cm^{-1}) stimmen für CaW:Mn^{4+} und CaTe:Mn^{4+} praktisch überein. Sowohl bei RT als auch bei 77K tritt eine intensive, breite Bande bei ~28170 cm^{-1} sowie eine schwächere bei ~21050 cm^{-1} auf (Abb. 25).

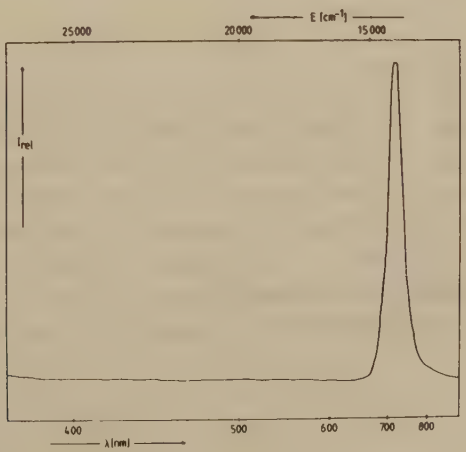
Abb. 25: Anregungsspektrum der roten Mn-Emission (~13710 cm^{-1}) von CaTe:Mn; RT:——; 77K:---.



Letztere Bande zeigt unabhängig vom Wirtsgitter, der Konzentration und von der Temperatur eine gleichartige Strukturierung, bei der es sich vermutlich um die aufgesetzte, MnO_6-Frequenzen entsprechende Schwingungsstruktur handelt. Die Absorption bei ~28170 cm^{-1} wird dem Übergang $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(F)$ zugeordnet (s.Tab. 20). Sie liegt damit im gleichen Bereich wie für $Y_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ [43] und $CaZrO_3:Mn^{4+}$ [44]. Das zweite Maximum (~21050 cm^{-1}) fällt in das Gebiet des ersten spin-erlaubten Übergangs $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2$,; die beobachtete Strukturierung ist darauf zurückzuführen, daß der eine Schwingungsstruktur tragende spin-verbotene Übergang $^4A_2 \longrightarrow {}^2T_2$ in den gleichen Bereich fällt.

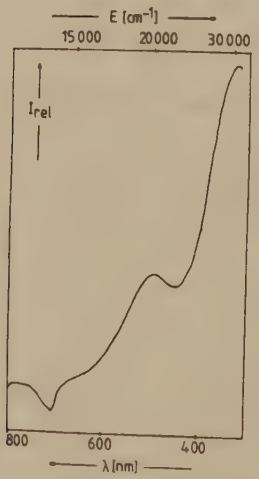
Das Emissionsspektrum zeigt unabhängig von der Temperatur und Konzentration sowohl für $CaW:Mn^{4+}$ als auch für $CaTe:Mn^{4+}$ eine Einzelbande bei ~13710 cm^{-1} (Abb. 26). Diese ist dem Übergang $^2T_1, {}^2E \longrightarrow {}^4A_2$ zuzuordnen. Die Emissionsintensität nimmt zwischen RT und 77K in beiden Fällen um etwa den Faktor 2 zu; wie oben schon erwähnt erreicht sie bereits bei RT die Größenordnung von Standardleuchtstoffen .

Abb. 26: RT-Emissionsspektrum von $CaTe:Mn^{4+}$ (ν_A~27780 cm^{-1})



Im diffusen Reflexionsspektrum (breitbandige Anregung) von CaW:Mn^{4+} (Abb. 27) ist im Bereich des Übergangs $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_2$ eine Absorption (~21050 cm^{-1}) und von $^2T_1, {}^2E \longrightarrow {}^4A_2$ eine Emissionsbande (~13890 cm^{-1}) zu erkennen. Die energiereichere spin-erlaubte Bande $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(F)$ (~28170 cm^{-1}) fällt in den Bereich des Anstiegs zu charge-transfer (CT) vom Sauerstoff zum Wolfram innerhalb der WO_6-Gruppen des Wirtsgitters und läßt sich nicht mehr getrennt erkennen. Für CaTe:Mn^{4+} ist der CT vom Sauerstoff zum Tellur nach höheren Energien verschoben (Absorptionskante bei ~41670 cm^{-1} [40]; der Übergang $^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1$ tritt daher als breite, dem CT vorgelagerte Bande auf (~28170 cm^{-1}). Daneben zeigt das diffuse Reflexionsspektrum von CaTe:Mn^{4+} analog CaW:Mn^{4+} eine Absorption bei ~ 20625 cm^{-1} und eine Emissionsbande bei ~14080 cm^{-1}.

Abb. 27: Diffuses Reflexionsspektrum von CaW:Mn^{4+}



Das für CaW:Mn^{4+} bzw. CaTe:Mn^{4+} beobachtete Mn^{4+}-Spektrum kann an das oktaedrische Energieniveau-Schema für die Konfiguration d^3 [16] mit den Ligandenfeldparametern $Dq = 2100\ cm^{-1}$ (aus ν_1) und $B = 710\ cm^{-1}$ (aus ν_2 und ν_3) angepaßt werden. Somit ergibt sich für das Verhältnis 10Dq/B ein Wert von 2,95. Die beobachteten und berechneten Termlagen zeigt Tab. 20.

Tabelle 20: Beobachtete und berechnete Termlagen von Mn^{4+} in CaW:Mn^{4+} bzw. CaTe:Mn^{4+}

Zuordnung	Bandenlage (cm^{-1}) beobachtet	berechnet
$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P)		45281
$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F)	28170	28369
$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	21050	21000
$^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$		20625
$^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$	13890	14334
$^2E \rightarrow {}^4A_2$		13710

Die erhaltenen Ligandenfeldparameter liegen nahe bei den Werten für $Y_3Al_5O_{12}$:Mn^{4+} ($Dq = 2100\ cm^{-1}$; $B = 750\ cm^{-1}$ [43]). Der energiereichste spin-erlaubte Übergang $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$(P) läßt sich nicht mehr beobachten, da er in den diffusen Reflexionsspektren in den Bereich des CT vom Sauerstoff zum Wolfram (CaW:Mn^{4+}) bzw. Tellur (CaTe:Mn^{4+}) fällt und die zur Messung der Anregungsspektren verwendete Xe-Lampe in diesem Bereich praktisch keine Intensität mehr liefert.

4.3. Reihe $Ca_3La_{2-(x+y)}Ln_xLn'_yW_2O_{12}$

4.3.1. Einleitung

Anorganische Leuchtstoffe finden in zunehmendem Maße als Markierungsmittel bei Automatisierungsprozessen Verwendung. Um die Sicherheit der Kennzeichnung zu erhöhern, werden zumeist Kombinationen verschiedener Leuchtstoffe mit bestimmten Anregungseigenschaften und charakteristischen Emissionsspektren eingesetzt. Im folgenden wird über entsprechende Versuche am Selten Erd aktivierten Wirtsgitter $Ca_3La_2W_2O_{12}$ berichtet.

4.3.2. Darstellung

Die Darstellung der mit zwei verschiedenen Seltenen Erden (Ln,Ln') dotierten Verbindungen $Ca_3La_{2-(x+y)}Ln_xLn'_yW_2O_{12}$ x = y = 0,1 (im folgenden mit CaW:Ln,Ln' bezeichnet) erfolgte entsprechend 4.1. Nach 100 - 140- stündigem Glühen bei einer Glühtemperatur von 1150°C waren sämtliche Präparate dieser Reihe homogen. Zur Messung der Anregungs- und Emissionsspektren wurde wie unter 5.9.1 verfahren.

4.3.3. Ergebnisse und Diskussion

Von allen untersuchten Ln/Ln' - Kombinationen (Für Ln = Ho: Ln' = Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Er,Yb; für Ln = Er: Ln' = Pr,Nd, Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Tm,Yb; für Ln = Eu: Ln'=Pr,Nd,Sm,Gd ; zusätzlich gelangten die Kombinationen Yb/Nd,Yb/Sm,Yb/Eu, Yb/Gd,Yb/Tb,Yb/Dy,Yb/Tm zur Präparation) zeigten allein die Kombinationen Ho/Yb, Er/Yb sowie Tm/Er selektive Anregbarkeit. In Tab. 21 sind die intensivsten Emissionsmaxima (selektive Anregung) mit dem zur Einstrahlung verwendeten Übergang, für die Kombinationen Ho/Yb, Er/Yb sowie Tm/Er zusammengestellt.

Die zur IR-Emission führenden Übertragungsprozesse wurden in [45] behandelt.

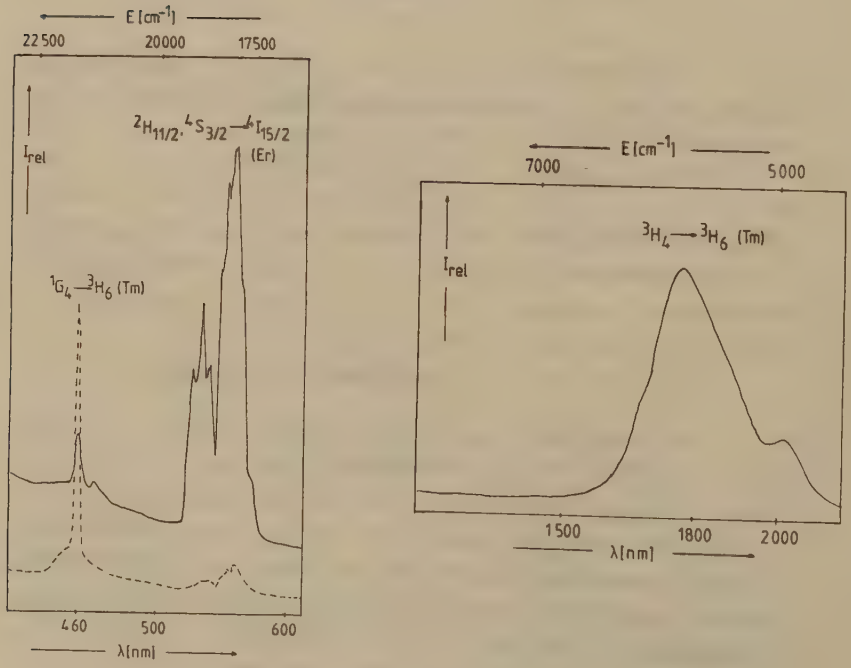
Tab. 21: Bandenlage und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima einiger Verbindungen CaW:Ln,Ln'

Verbindung	Anregung	Emission	
		sichtbares Gebiet	nahes IR
CaW:Ho,Yb	$^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ (~365nm; Ho^{3+})	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (~555nm; Ho^{3+})	
	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (~940nm; Yb^{3+})		$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (~2000nm; Ho^{3+})
CaW:Er,Yb	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (~380nm; Er^{3+}	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~550nm; Er^{3+})	
	$^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (~940nm; Yb^{3+})		$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~1560nm; Er^{3+})
CaW:Tm,Er[a]	$^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (~360nm; Tm^{3+})	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (~460nm; Tm^{3+})	
	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (~380nm; Er^{3+})	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (~550nm; Er^{3+})	
	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4F_{9/2}$ $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ (~800nm; Er^{3+}, Tm^{3+})		$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (~1810nm; Tm^{3+})

[a] Termbezeichnung nach [31]

Während die Kombinationen Ho/Yb und Er/Yb in zwei verschiedenen Spektralgebieten Lumineszenz zeigen emittiert die Ln/Ln'-Kombination Er/Tm vorwiegend in drei verschiedenen Spektralbereichen (~ 460nm (blau); ~ 550nm (grün); ~ 1810nm). Aus Abb. 28 jedoch folgt, daß die Farbtrennung im sichtbaren Gebiet nicht vollständig ist.

Abb. 28: RT-Emissionsspektren von CaW:Tm,Er; links: (---) ν_A~ 360nm (Tm^{3+}); (——) ν_A~ 380nm (Er^{3+}); rechts: ν_A~ 800nm (Tm^{3+},Er^{3+})



So lassen sich im Emissionsspektrum bei Tm^{3+}-Anregung neben der blauen Tm-Emission bei ~460nm ($^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$) kleine Anteile der grünen Er-Emission ($\nu_E \sim 550nm$; $^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ erkennen. Entsprechendes gilt, wenn in $^4G_{11/2}$ von Er^{3+} angeregt wird (~ 380nm): Zusätzlich zum Er-Übergang $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ bei ~ 550nm tritt die blaue Tm-Emission bei ~ 460nm mit geringer Intensität auf.

Tabelle 22 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der untersuchten Ln/Ln'-Kombinationen, die im Rahmen dieser Arbeit präpariert wurden. Dabei ist, wenn nicht anders vermerkt: Ln = Aktivator, Ln' = Sensibilisator (+), Killerzentrum (-) oder zeigt Neutralverhalten (~). Verglichen wird immer die Intensität der IR- und sichtbaren Emission, sowohl bei breitbandiger (diffuse Reflexionsspektren) als auch selektiver Anregung (Emissionsspektren), gegenüber den einfach dotierten Verbindungen CaW:Ln.

Tabelle 22: Vergleich der Lumineszenzintensitäten einiger Ln,Ln'-Kombinationen (CaW:Ln,Ln') mit den entsprechenden einfach dotierten Verbindungen CaW:Ln

Ln/Ln'	IR - Emission		sichtbare Emission
	diffuse Reflexionssp.	Emissionssp.	
Ho/Pr	(-)	(-)	(-)
Ho/Nd	(-)	(-)	(-)
Ho/Sm	(-)	(-)	(~)
Ho/Eu	(-)	(-)	(-)
Ho/Gd	(-)	(~)	(~)
Ho/Tb	(-)	(-)	(-)
Ho/Dy	(-)	(-)	(-)
Ho/Er[1)]	(+)	(+)	(~)
Ho/Yb[1)]	(+)	(+)	(~)

Fortsetzung Tabelle 22:

Ln/Ln'	IR - Emission		
	diffuse Reflexionssp.	Emissionssp.	sichtbare Emission
Er/Pr	(-)	(-)	(-)
Er/Nd	(-)	(-)	(-)
Er/Sm	(-)	(-)	(-)
Er/Eu	(-)	(-)	(-)
Er/Gd	(-)	(~)	(~)
Er/Tb	(-)	(-)	(-)
Er/Dy	(-)	(-)	(-)
Eu/Pr	(-)		(-)
Eu/Nd[3)]	(-)	(-)	(-)
Eu/Sm	(-)	(-)	(-)
Eu/Gd	(-)		(-)
Yb/Nd[2)]	(+)		
Sm/Yb[3)]	(-)		
Eu/Yb[3)]	(-)		
Gd/Yb[3)]	(-)		
Tb/Yb[3)]	(-)		
Dy/Yb[3)]	(-)		
Tm/Yb	(-)	(-)	(-)

[1)] Hierüber wurde in [45] berichtet; [2)] Hierüber wurde in [6] berichtet; [3)] Für diese Kombinationen unterblieb eine Messung der Lumineszenzspektren sowohl im nahen IR, als auch im sichtbaren Gebiet

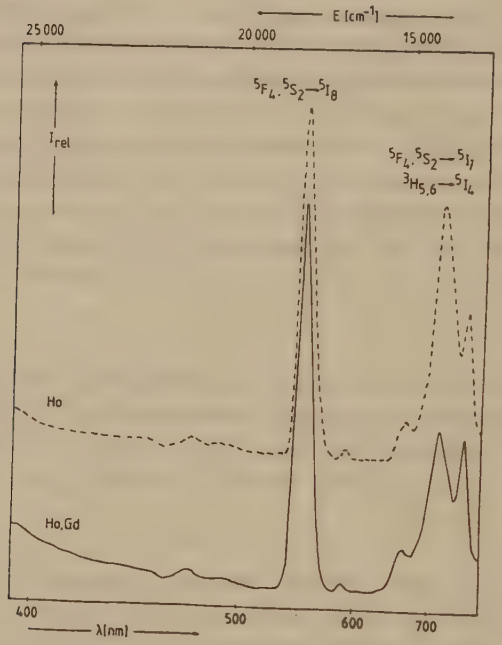
Eine Sensibilisierung der IR-Emission wurde durch Ln' für die Kombinationen Ho/Yb, Er/Yb und Tm/Er (s.Tab. 21) sowie für Ho/Er [45], und Yb/Nd [6] erhalten.

Wie aus Tab. 22 hervorgeht, ließen sich für die Kombinationen Er/Gd und Ho/Gd zwar keine nennenswerte Sensibilisierung, jedoch gute Lumineszenzeigenschaften erhalten. Im Falle von Er/Gd wird die Er^{3+}-Lumineszenz im nahen IR und sichtbaren Gebiet durch die Anwesenheit von Gd^{3+} kaum beeinflußt, liegen doch die s_{norm}-Werte bei Anregung in $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (~ 380nm) mit $9{,}6 \cdot 10^{-1}$ (CaW:Er) und $9{,}2 \cdot 10^{-1}$ (CaW:Er,Gd) für die Emission $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, mit $2 \cdot 10^{-3}$ (CaW:Er) und $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ (CaW:Er,Gd) in derselben Größenordnung.

Für die Kombination Ho/Gd läßt sich eine praktisch gleiche Intensität sowohl im sichtbaren Spektralgebiet (~ 550nm; $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$) als auch im nahen IR (~ 2000nm; $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) erzielen, woraus hervorgeht, daß Gd^{3+} nicht als Killerzentrum wirkt.

Ein Vergleich mit CaW:HO zeigt, daß bei Anregung in $^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$ der im roten Spektralgebiet liegende Übergang bei ~ 720nm (Zuordnung unsicher: entweder $^3H_{5,6} \rightarrow {}^5I_8$ oder $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$; in beiden Fällen besteht schlechte Übereinstimmung mit der Literatur [22]) gegenüber der im grünen Gebiet liegenden Emission $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ bei CaW:Ho eine deutlich höhere relative Intensität aufweist als bei CaW:Ho,Gd (Abb. 28). Bei Einstrahlung in $^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ (~ 460nm) tritt die rote Emission in keinem Fall auf. Bei den übrigen Ln/Ln'-Kombinationen mit Ln = Ho zeigt der rote Übergang jeweils unterschiedliche relative Intensität, wobei sich keine Gesetzmäßigkeit erkennen läßt.

Abb. 28: Emissionsspektren für CaW:Ho und CaW:Ho,Gd bei $\nu_A \sim 360nm$ ($^5I_8 \rightarrow {}^3H_5, {}^3H_6$)*)



*) In den Bereich von $^3H_{5,6} \rightarrow {}^5I_4$ fällt auch der Übergang $^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$; es kann keine endgültige Zuordnung getroffen werden, da in beiden Fällen eine schlechte Übereinstimmung mit der Literatur besteht [22].

5. Experimentelle Angaben

5.1. Ausgangsprodukte

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente:

Ln_2O_3 mit Ln^{3+} = Nd,Sm,E,Dy,Ho,Er,Tm,Yb jeweils 99,9 % der Fa. Rasmus & Co.

$LnO_{1,75}$ mit Ln = Pr,Tb jeweils 99,9 % der Fa. Rasmus & Co.

La_2O_3, (vor Verwendung bei 700°C 2 Std. zur Gewichtskonstanz geglüht) Optipur (Riedel de Haën); 99,9 % (Ventron); Optique (Rhône Progil).

$BaCO_3$, 99 % (Merck).

$CaCO_3$, zur Analyse (Merck).

Co_2O_3, zur Analyse (Riedel de Haën).

CuO, zur Analyse (Merck).

MgO, Puratronic (Ventron).

Mn, 99,9 % (Koch-Light).

$MnCO_3$, Puratronic (Ventron).

Ni, > 99 %, (Koch-Light).

$NiCO_3$, zur Analyse (Riedel de Haën).

TeO_2, 99,9 % (Merck).

W, 99,98 % (Ventron).

ZnO, zur Analyse (Riedel de Haën).

5.2. Tellurbestimmung

Etwa 0,1 g Substanz wurde in 50 ml siedender konzentrierter HCl gelöst, mit H_2O auf 100 ml verdünnt und das nach der proportionsweisen Zugabe von 3g Hydrazinchlorid innerhalb von 3 Stunden bei 75°C flockenartig abgeschiedene Tellur durch einen Glasfiltertiegel G4 von der klaren Flüssigkeit abgetrennt, mit 50 ml H_2O gewaschen und 90 Minuten bei 110°C getrocknet.

5.3. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente durch Destillation gereinigtes n-Oktan. Die Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Die Dichte $\varrho_{gef.}$ berechnet sich nach folgender Formel.

$$\varrho_{gef.} = \frac{m_{Subst}}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_{Subst}}{\varrho_{Ok}}} \quad g/cm^3$$

Dabei sind:

m_{Subst} = eingewogene Substanzmenge in g

m_{ges} = Gewicht von Substanz und Oktan in g

V_{ges} = Volumen von Substanz und Oktan in g

ρ_{Ok} = Dichte von Oktan

Zur Berechnung der röntgenographischen Dichte $\rho_{ber.}$ diente nachstehende Gleichung:

$$\rho_{ber.} = \frac{N \cdot MG}{V \cdot N_L}$$

MG = Molekulargewicht

N = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

$N_L = 6{,}022045 \times 10^{23}$ (Loschmidt'sche Zahl [46]

Die Zellvolumina wurden über die Gleichung

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c \qquad \text{(hexagonale Zelle)}$$

aus den Gitterkonstanten berechnet.

In hexagonalen Perowskitstapelvarianten ist der für die Anzahl der Formeleinheiten (ABO_3) eingesetzte Wert N mit der Zahl der AO_3-Schichten pro hexagonaler Elementarzelle identisch.

5.4. Röntgenographische Messungen

Zur Aufnahme der Röntgenspektren fanden selbstregistrierende Zählrohrgoniometer der Firma Philips Verwendung. Der Papiervorschub betrug 2,5 mm/min, die Registriergeschwindigkeit $0{,}5^{\circ}$/min bzw. $1/8^{\circ}$/min. Das Pulver wurde hierfür mit UHU, verdünnt mit Essigester (1:3), auf einen Objektträger geklebt. Die mitgezeichneten Winkelmarken ermöglichten die Ausmessung der Interferenzen, die in Bezug auf den 220-Reflex eines Goldpräparates ($2\theta = 64{,}58^{\circ}$) zu korrigieren waren. Als Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1{,}5418$ Å eingesetzt [47]. Sobald bei höheren Beugungswinkeln eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennbar war, geschah die Auswertung mit $\lambda_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å und $\lambda_{\alpha_2} = 1{,}5443$ Å [47].

Die Gitterkonstanten wurden so weit verfeinert, daß die damit berechneten $\sin^2\theta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.

5.5. Intensitätsberechnungen

Die Intensitäten der einzelnen Interferenzen wurden durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt und ihre Summe auf die der berechneten Intensitäten normiert.

Für die Berechnung fand das Programm Lazy Pulverix von YVON, JEITSCHKO und PARTHE [48,49] Verwendung, das dem Univac-Rechner im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen angepaßt, in der dortigen Programmbiliothek vorhanden ist.

Der Zuverlässigkeitsfaktor R' wurde berechnet nach:

$$R' = \frac{\Sigma_{hkl} |I_c - I_o|}{\Sigma_{hkl} I_c}$$

mit I_c als berechneter und I_o als beobachteter Reflexintensität.

5.6. IR-spektroskopische Messungen

Die Aufahme der IR-Spektren erfolgte nach der KBr-Methode mit dem Beckmann Spektrographen IR 20A im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 250 cm^{-1} (Registriergeschwindigkeit 1200 cm^{-1}/min). Zur Bereitung der KBr-Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der Probe mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter ca. 8 Tonnen Druck zu einer Tablette gepreßt.

5.7. FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c der Firma Bruker im Bereich von 650 bis 50 cm^{-1} aufgenommen (Polyäthylen-Presslinge).

5.8. Ramanspektroskopische Messungen

Zur Aufnahme der Ramanspektren diente ein Gerät der Firma Coderg PH 1 bei Anregung mit einem Argon- (λ = 514,5 nm) Laser. Die Probe befand sich in einer Glaskapillare.

5.9. Optische Messungen

5.9.1. Photolumineszenz-Messapparatur

Zur Aufnahme der Anregungs- und Emissionsspektren fand eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 (Zeiss), sowie ein PMQ II-System (Zeiss) als Verstärker, Verwendung. Im Falle der Systeme $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}:Mn^{4+}$ (M^{6+} = W,Te) und $Ca_3La_{2-(x+y)}Ln_xLn'_yW_2O_{12}$ wurde im Bereich von 200 - 1000 nm die emittierte Strahlung

mit einem Photomultiplier 4832 (RCA) und im IR-Bereich bis 2500 nm mit einer PbS-Zelle detektiert.
Im Falle der Perowskite der Reihe $Ba_2La_{2-x}Ln_xZnTe_2O_{12}$ fand als Detektor ein R 636 (Hamamatsu) Photomultiplier Verwendung. Die Verstärkung übernahm ein Boxcar Averager Modell 162 mit dem gated Integrator Modell 164 (beide EG&G, Princeton Applied Research).
Bei beiden Anlagen wurden die Spektren mit einem Kompensationsschreiber 255 (Linear) registriert. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte manuell durch betätigen eines Markers am Schreiber.

5.9.2. Kathodolumineszenz-Messapparatur

Für die Messung der Kathodolumineszenz fand eine demontierbare Teströhre RKS 74703b in Verbindung mit dem Emissionsstabilisator S71 T521 (beide AEG-Telefunken) und einem Hochspannungsnetzgerät HNCs 40000-1 neg (Heinzinger) Verwendung. Die Bedampfung der beschichteten und befilmten Testscheiben mit Aluminium erfolgte in einer Aufdampfanlage E 306 A (Fa. Edwards), die gleichzeitig zur Evakuierung der Teströhre diente. Die Steuerung des experimentellen Ablaufs übernahm ein Rechner HP 87 (Fa. Hewlett Packard). Der für die spektrale Zerlegung des von der Probe emittierten Lichts verwendete Monochromator MB 3 (Fa. Carl Zeiss) wird von einem Schrittmotor angetrieben. Das mit Hilfe eines Choppers 9479 (Eg & G,Brookdeal) modulierte Lichtsignal trifft auf den Photoempfänger 4832 (RCA); dessen Ausgangssignal nach Verstärkung (Lock In Verstärker 5205; EG & G, Princeton Applied Research) und Digitalisierung über den IEEE 488 Bus zum Rechner HP 87 gelangt. Die Standardanregungsbedingungen waren eine Beschleunigungsspannung von 15 kV bei einer Stromdichte von 2,22 $\mu A/cm^2$. Als ungefähres Maß für die relative Strahlungsleistung (S_{rel}) dienten die normierten Flächen unter den Meßkurven.

5.9.3. Diffuse Reflexionsspektren

Zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren diente der Zeiss-Spektrograph DMR 21 mit Reflexionsansatz ZR 21, einer Halogenlampe als Lichtquelle und einem Hamamatsu-Multiplier R446 (> 12500 cm^{-1}; Standard $BaSO_4$) bzw. einer PbS-Zelle (< 16700 cm^{-1}; sublimierter Schwefel) als Empfänger.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 461, 142 (1980)

[2] H.J. ROTHER, A. FADINI u. S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg. Chem. 463, 137 (1980)

[3] S. KEMMLER-SACK, Z.anorg.allg.Chem. 489, 55 (1983)

[4] J.M. LONGO, L. KATZ und R. WARD, Inorg. Chem. 4, 235 (1965)

[5] R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, J.Solid State Chem. 48, 295 (1983)

[6] H.-D. AUTENRIETH, S. KEMMLER-SACK und W. WISCHERT, phys. stat. sol. (a) 83, 631 (1984)

[7] H.-D. AUTENRIETH und S. KEMMLER-SACK, Mater. Chem. Phys. 12, 437 (1985)

[8] S. KEMMLER-SACK und M. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem. 480, 171 (1981)

[9] A.J. JACOBSON, J.C. SCANLON, K.R. POEPPELMEIER und J.M. LONGO, Mat. Res. Bull. 16, 359 (1981)

[10] K.K. CLOß, Dissertation, Tübingen 1985

[11] H. ROLLER und S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem. 466, 103 (1980)

[12] H.-J. SCHITTENHELM und S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem. 454, 43 (1979)

[13] R.D. SHANNON, Acta Cryst. A32, 751 (1976)

[14] J.S. KASPER und K. LONSDALE, International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.II, p. 347, The Kynoch Press, Birmingham 1972

[15] A. FADINI, S. KEMMLER-SACK, H.-J. SCHITTENHELM, H.-J. ROTHER und U. TREIBER, Z. anorg. allg. Chem. 454, 49 (1979)

[16] A.B. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1968

[17] D. REINEN, Theor. Chim. Acza (Berlin) 5, 312 (1966)

[18] U. TREIBER, Dissertation, Tübingen 1981

[19] C.K. JØRGENSEN, Advan. Chem. Phys. 5, 33 (1963)

[20] S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem. 483, 126 (1981)
[21] H. RUFFLER, Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie 16, 179 Verlag Chemie Weinheim, New York 1978
[22] CARNALL, FIELDS und RAJNAK, J. Chem. Phys. 49, 4424 (1968)
[23] CARNALL, FIELDS und RAJNAK, J. Chem. Phys. 49, 4447 (1968)
[24] G. BLASSE und S. KEMMLER-SACK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 352 (1983)
[25] H.-D. AUTENRIETH, Diplomarbeit, Tübingen 1983
[26] H.-D. AUTENRIETH, B. KOTTMANN und S. KEMMLER-SACK, Z. Naturforsch, in Druck
[27] CARNALL, FIELDS und RAJNAK, J. Chem. Phys. 49, 4450 (1968)
[28] R. OTTO, Diplomarbeit, Tübingen 1983
[29] G. BLASSE, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4, 244, North Holland Publishing Company Amsterdam, New York, Oxford 1979
[30] G. BLASSE und A. BRIL, Philips Res. Repts. 21, 368 (1968)
[31] A.A. KAMINSKII, Laser Crystals, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981
[32] G. BLASSE und A. BRIL, J. Solid State Chem. 2, 291 (1970)
[33] G. BLASSE und S. KEMMLER-SACK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 698 (1983)
[34] D.J. ROBBINS, J. Electrochem. Soc. 127, 2694 (1980)
[35] D.J. ROBBINS, B. COCKAYNE, B. LEUT und J.L. Glasper, J. Electrochem. Soc. 126, 1556 (1979)
[36] L. OZAWA, J. Electrochem. Soc. 128, 140 (1980)
[37] H. DORNAUF, J. HEBER, J. Lumin. 22, 1 (1980)
[38] M. SZYMANSKI, J. Lumin. 29, 433 (1984)
[39] J.M. LONGO, L. KATZ und R. WARD, Inorg. Chem. 3, 205 (1964)
[40] B. KOTTMANN, Zulassungsarbeit, Tübingen 1984
[41] L. THORINGTON, J. Opt. Soc. America 40, 579 (1950)
[42] M. TRAVNICEK, F.A. KRÖGER, TH.PJ. BOTDEN, P.ZALM, Physica 18, 33 (1952)
[43] L.A. RISEBERG und M.J. WEBER, Solid State Comm. 9, 791 (1971)

[44] G. BLASSE und P.H.M. Dekorte, J. inorg. nucl. Chem. 43, 1505 (1981)

[45] H.-D. AUTENRIETH und S. KEMMLER-SACK, J. Solid State Chem., in Druck

[46] R.C. WEAST und M.J. ASTLE, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 62nd edition 1981 - 1982, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, D-133-135

[47] K. SAGEL, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967

[48] Lazy Pulverix, Programme to calculate theoretical x-ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1.12.1977 from K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE

[49] K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE, J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz,
G. Häfelinger, H.P. Hagenmeier, M. Hanack, V. Hoffmann,
G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner,
I.P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann,
G. Pausewang, H. Pommer, V. Schurig, F.F. Seelig, G, Staudt,
H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Winter,
W. Zeil

L E B E N S L A U F

Hans-Dieter Autenrieth,
geboren am 28. Februar 1956 in Stuttgart-Bad Cannstatt als Sohn des Technischen Angestellten Willi Autenrieth und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Schmidt.

Schulbildung

1963 - 1966 Grundschule in Sindelfingen

1966 - 1972 Realschule in Sindelfingen

1972 - 1975 Wirtschaftsgymnasium in Böblingen

1975 - 1976 Grundwehrdienst in Gießen

Studium

Beginnend mit dem Wintersemester 1976/77 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen.
Diplomvorprüfung in Chemie am 17. Dezember 1979.
Diplomprüfung in Chemie im September 1982.
Diplomarbeit vom 13. November 1982 bis 13. Mai 1983 mit dem Thema " Zur Photolumineszenz der hexagonalen Perowskite vom Typ $Ca_3La_{2-x}B_xW_2O_{12}$ (B = Pr,Nd,Sm,Eu,Tb - Yb,Sb,Bi) bzw. $Ca_{3-y}B_yLa_2W_2O_{12}$ (B = Mn,Cu,Sn,Pb)".
Anfertigung der Dissertation von Mai 1983 bis Juli 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Frau Prof. Dr. S. Kemmler-Sack mit dem Thema " Über die Lumineszenz der mit dreiwertigen Seltenen Erden aktivierten Wirtsgitter $Ba_2La_2B^{2+}Te_2O_{12}$ und $Ca_3La_2W_2O_{12}$ sowie über $Ca_3La_2M_2^{6+}O_{12}:Mn^{4+}$ (M^{6+} = W,Te)".